Juillet-Août 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 7-8

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président	MM. R. Lucas
Vice-Président	G. Champetier
Secrétaire Général.....	G. Emschwiller
Trésorier	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'Or	MM. E. Calvet	MM. J. Bénard
M. Letort	P. Grabar	J. Guéron
M. Magat	B. Imelik	P. Piganiol
R. Prudhomme	A. Landucci	J. Salvinien
J. Tonnelat	J.J. Trillat	P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henti, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, C. Mauguin, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.



N° 36. — INFLUENCE DE L'HOMOGÉNEITÉ MOLÉCULAIRE SUR LA STRUCTURE DES FILMS DE MACROPOLYMÈRES

par Mme MEFFROY-BIGET

[*Laboratoire de chimie macromoléculaire, C.N.R.S., Bellevue (Seine-et-Oise.)*]

(*Manuscrit reçu le* 3.1.58.)

SOMMAIRE

Nous avons pu mettre en évidence, par des déterminations de la charge de rupture, les principaux facteurs susceptibles d'agir sur la structure des films de macropolymères. Nos expériences ont été poursuivies sur le système nitrocellulose-acétone.

Dans ce présent mémoire nous avons voulu prouver que la grande dispersion des résultats liant la charge de rupture au degré de polymérisation est due au manque d'homogénéité macromoléculaire des échantillons généralement utilisés.

Nous nous réservons ultérieurement d'étudier les modifications de la structure résultant du mode de formation des films, en maintenant constant le degré d'homogénéité macromoléculaire.

I. INTRODUCTION.

Généralités.

En général la charge de rupture de la plupart des substances comme le verre (1), l'acier (2) et les plastiques (3), est seulement une petite fraction de la force nécessaire pour rompre les interactions maintenant les molécules entre elles (4). Cependant, cette détermination physique renseigne suffisamment sur la structure de la matière pour qu'il soit alors possible d'entreprendre une étude comparative des facteurs susceptibles d'agir sur la structure des films de macropolymères.

Ces facteurs ont alors été séparés en deux groupes : ceux qui ont trait à l'état macromoléculaire proprement dit tel que le degré de polymérisation et d'homogénéité macromoléculaire, et ceux dus aux conditions de formation du film.

Nous traiterons présentement de l'influence, sur la structure du film, du degré d'homogénéité macromoléculaire.

Historique.

Dans sa première édition concernant l'étude de la cellulose et de ses dérivés, MARK (5) insiste sur l'influence de la longueur de la chaîne macromoléculaire sur les propriétés mécaniques.

Plus récemment, SOOKNÉ et HARRIS (6) ont repris cette étude en utilisant des produits soigneusement fractionnés, mais cependant de façon non systématique. Il en résulte que, d'une fraction à l'autre, le degré d'homogénéité macromoléculaire n'est pas constant et qu'une certaine dispersion subsiste dans leurs résultats.

Cependant cette étude est beaucoup plus complète que tout ce qui avait été entrepris jusqu'alors sur ce sujet et elle a permis à FLORY (7) d'en déduire une relation linéaire liant la charge de rupture T en Kg/cm^2 au degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$, formule 1.

$$T(Kg/cm^2) = A + \frac{B}{\overline{DP}_n} \qquad (1)$$

où A et B sont des constantes.

En fait si le degré d'homogénéité est constant, pour les fractions d'une même série, ou si le produit a un haut degré d'homogénéité macromoléculaire, la formule (1) peut encore s'écrire :

$$T(Kg/cm^2) = a + \frac{b}{[\eta]} \qquad (2)$$

ou l'on substitue la viscosité intrinsèque $[\eta]$ au degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$.

C'est sous cette deuxième forme que la formule de FLORY a déjà été vérifiée mais en utilisant des échantillons dégradés dans des conditions très particulières.

Dans notre étude nous justifierons l'utilisation de la formule 2 pour l'interprétation de nos résultats.

L'influence de la courbe de répartition d'un macropolymère sur les propriétés mécaniques continue à préoccuper certains auteurs et, récemment, en 1955, SCHERER [8] a déterminé un « shape factor » qui tiendrait compte à la fois du degré de polymérisation P_n, de la longueur de la chaîne qui se trouve en plus grande proportion dans le mélange, de la proportion pondérale H, des macromolécules correspondant à P_n, et enfin d'un facteur B représentatif de l'écart à une courbe normale de répartition. Ainsi nul doute, d'après ces auteurs, que l'allure de la courbe de répartition du polymère ait une influence non négligeable sur la détermination de la charge de rupture.

Depuis longtemps déjà G. CHAMPETIER [9] avait constaté qu'à viscosités intrinsèques égales deux échantillons ne présentaient pas les mêmes propriétés filmogènes, et il attribuait cette anomalie à une différence dans les courbes de répartition macromoléculaire de ces deux échantillons. Ainsi, lorsque le produit n'est pas « isomacromoléculaire », il faut tenir compte non seulement du degré de polymérisation mais aussi de l'hétéromolécularité du polymère.

But du présent travail.

Jusqu'à ce jour on s'est plus préoccupé de trouver un mélange de macropolymères susceptible d'accroître les propriétés mécaniques que de dégager les écarts résultant de fractions n'ayant pas un degré d'homogénéité macromoléculaire comparable. C'est pourquoi nous appuyant sur les travaux théoriques de FLORY [7], eux-mêmes étayés par les expériences de SOOKNÉ et HARRIS [6], nous avons voulu mettre en évidence l'importance du facteur « degré d'homogénéité macromoléculaire » et voir si on pouvait le rendre responsable de la grande dispersion des résultats obtenus lorsqu'on étudie la variation de la charge de rupture en fonction du degré de polymérisation.

Nous avons restreint notre champ expérimental en n'utilisant que des échantillons dont les poids moléculaires ne dépassent pas 40 000. C'est, d'après l'équation de FLORY [1], le domaine où la détermination de la charge de rupture varie le plus pour une variation correspondante de la viscosité intrinsèque.

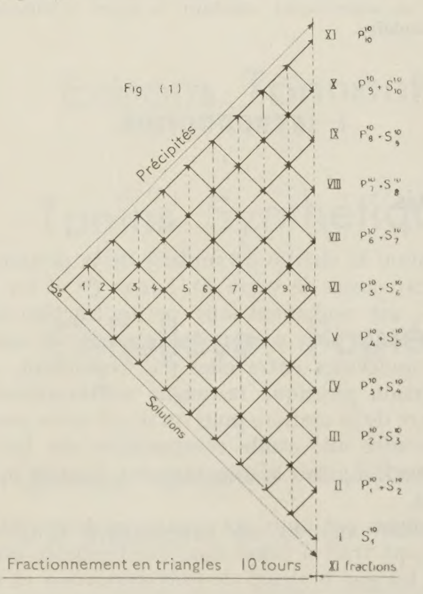
Nous nous sommes aussi assurés de la constante de la composition chimique de nos échantillons qui ont tous dans cette zone ($M \leqslant 40\,000$) le même taux d'azote : 11,6 ; ceci pour tenir compte des remarques de DUNKEL et MEYER [11, 12] qui ont montré que les substituants latéraux ont une influence bien connue sur la détermination de la charge de rupture d'un film.

II. MODE OPÉRATOIRE

A. Préparation des films.

Obtention des échantillons. — Les premières études relatives aux propriétés mécaniques des macropolymères en fonction du degré de polymérisation ont porté sur deux échantillons de poids moléculaire élevé, dégradés ensuite progressivement par des moyens chimiques ; leurs viscosités sont effectivement décroissantes mais les courbes de répartition macromoléculaire sont très différentes. Si le produit de départ a une courbe pointue (analogue à celle d'une substance naturelle), les fractions dégradées, par contre, deviennent de plus en plus hétéromoléculaires au fur et à mesure que la dégradation se poursuit et les résultats cessent d'être comparables entre eux.

On avait déjà songé à pallier cet inconvénient en dégradant par des moyens physiques (temps variable et température fixe). Cependant aucune étude n'a jamais été entreprise pour obtenir des échantillons donnant à la fois des fractions d'homogénéité comparable et dont on peut de plus accroître le degré d'homogénéité. C'est pourquoi nous avons dû tout d'abord nous préoccuper de mettre au point une méthode de fractionnement qui nous fournisse des échantillons répondant aux conditions précitées (fig. 1).



La méthode de fractionnement « en triangle » [13, 14, 15] répond à ce double but puisqu'elle permet aux macromolécules de se rassembler suivant leur degré de polymérisation et qu'il est possible, en

poursuivant le classement, d'augmenter le degré d'homogénéité macromoléculaire. C'est ainsi que nous avons, après 4 tours, 7 tours et 10 tours de fractionnement (fig. 1), trois gammes d'échantillons contenant 5, 8 ou 11 fractions. Le nombre des opérations est multiplié par 3 entre 4 et 7 tours, et par 7 entre 4 et 10 tours. On conçoit alors qu'on diminue fortement le degré d'hétéromolécularité en accroissant le nombre de tours de fractionnement.

De plus pour une série donnée (4, 7 ou 10 tours) nous avons des fractions qui ont subi exactement le même nombre de précipitations et de regroupements, ce qui leur confère un degré d'homogénéité macromoléculaire comparable.

Identification des fractions. — Les échantillons entrant dans la composition du film ont été identifiés par des déterminations de viscosité intrinsèque faites dans l'acétone à 25° ± 0,1. Toutes ces mesures ont été effectuées de façon rigoureusement identique, dans les mêmes conditions, ce qui permet de les comparer avec une erreur n'excédant pas 1 %.

Technique de formation du film. — Pour obtenir les films nous opérons sensiblement comme SOOKNÉ et HARRIS [6]. Nous avons repris la technique qui consiste à étaler sur glace parfaitement propre et polie avec un déversoir des solutions assez concentrées (20 % en produit sec). Nous avons ainsi évité les modifications qui surviennent dans la structure du film aux concentrations inférieures à 10 % [16] signalées par HERMANS.

De plus, en maintenant la concentration constante d'une expérience à l'autre, nous avons eu des films bien réguliers d'épaisseur variant suivant le pas du déversoir de 0,02 à 0,12 millimètres.

Pour détacher ces films qui le plus souvent adhèrent fortement à leur support, nous immergeons les plaques dans l'eau. Le temps de décollement est très variable et dépend de très nombreux facteurs. Leur étude fait l'objet d'un travail à part [17].

Ensuite les films sont séchés à poids constant à l'étuve à 35° puis conditionnés à 25° avant leur utilisation.

B. Détermination de la charge de rupture.

La détermination de la charge de rupture est non seulement modifiée suivant la structure du film mais de nombreux facteurs extérieurs peuvent encore agir et il est bien difficile de les éliminer tous.

Pour rendre les mesures comparables entre elles nous les avons faites rigoureusement dans les mêmes conditions voire au besoin le même jour. Les facteurs extérieurs ont été maintenus constants : température, état hygrométrique, temps d'application de la force, et longueur de l'éprouvette soumise à la traction.

1. *Température et état hygrométrique.* — Nous avions à notre disposition une chambre thermostatique à 25° ± 0,5 où l'état hygrométrique y est maintenu constant. Dans cette chambre sont situés tous les appareils de mesure et c'est là qu'on y fabrique les films.

2. *Temps d'application de la force.* — Nous avons entraîné notre dynamomètre à la main en chronométrant la vitesse de rotation. Le temps d'applica-

TABLEAU I

Donne les résultats pour trois de ces expériences.

$e = 10^{-2}$ cm	$K = \frac{Kg}{e \times 1,5}$	$tg\,\psi = \frac{K}{e}$	$e = 10^{-2}$ cm	$K = \frac{Kg}{e \times 1,5}$	$tg\,\psi = \frac{K}{e}$	$e = 10^{-2}$ cm	$K = \frac{Kg}{e \times 1,5}$	$tg\,\psi = \frac{K}{e}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	0,7	7 +	0,18+	1,9	10,55+	0,12	0,9	7,5 +
0,12	0,9	7,5+	0,25	3,3	13,2	0,15	1,3	8,65+
0,18	1,95	10,8	0,33	3,9	12,1	0,16	1,6	10+
0,20	2,10	10,5	0,43	5,2	12,1	0,17	1,7	10+
0,26	2,60	10,0	0,60	7,8	13,0	0,21	2,1	10
0,29	3,00	10,3	0,62	7,9	12,7	0,29	2,9	10
0,32	3,30	10,3	0,65	8,2	12,6	0,30	3,1	10,35
0,75	7,75	10,35	0,66	8,3	12,55	0,39	4,2	10,75
0,80	8,9	11,1	0,69	8,7	12,60	0,47	4,95	10,55
1,00	11,0	11,0	0,70	9,0	12,85	0,57	6,40	11,20
1,10	11,7	10,6	0,71	9,1	12,80	0,65	7,10	10,90
1,18	12,5	10,55	0,75	9,3	12,40	0,70	7,40	10,55
1,20	13	10,80	0,77	9,6	12,45	0,74	7,70	10,40
1,30	13,7	10,50	0,78	9,8	12,55	0,78	8,20	10,50
1,43	15,4	10,70	0,94	12,3	13,00	0,80	8,80	11,0
1,50	16,1	10,70	1,25	16,3	13,00	0,90	9,50	10,55
1,50	16,2	10,80	—	—	—	0,94	9,85	10,50
—	—	—	—	—	—	1,00	10,50	10,50

Calculé	Graphique	Calculé	Graphique	Calculé	Graphique
$tg\,\psi_M = 10,6$	$tg\,\psi_{exp} = 10,6$	$tg\,\psi_M = 12,66$	$tg\,\psi_{exp} = 12,6$	$tg\,\psi_M = 10,55$	$tg\,\psi_{exp} = 10,55$

tion de la force reste comparable d'une expérience à l'autre (40 à 45 secondes).

3. *Surface du film soumis à la traction.* — L'étude statistique des « Points de faiblesse » montre que ceux-ci doivent être proportionnels à la surface du film étudié; c'est pourquoi cette surface intervient dans la détermination de la charge de rupture.

Il est alors préférable, pour obtenir des résultats reproductibles, d'utiliser une faible surface et de la maintenir constante. La longueur optima comprise entre les deux mâchoires est de 3 cm.

Epaisseur des films. — Certains auteurs pensent que la charge de rupture est une fonction complexe de l'épaisseur e du film. Pour cette raison ils préfèrent opérer à épaisseur constante. Dans ce cas l'erreur relative peut atteindre 5 à 8 %.

Nous avons entrepris sur nos échantillons de nitrocellulose une étude systématique liant la charge de rupture K à l'épaisseur e du film. Nous opérons sur des éprouvettes de largeur constante (l = 1,5 cm) obtenues au massicot. Nous avons effectué, pour chaque échantillon utilisé, 15 à 20 déterminations en faisant varier l'épaisseur. Nous donnons ici les résultats de trois expériences prises au hasard et rassemblés dans le tableau I. La variation de la force de rupture K en fonction de l'épaisseur e est une droite passant par l'origine (fig. 2); soit tg Ψ son coefficient angulaire

$$K = \text{tg}\,\psi\,.\,e \qquad (3)$$

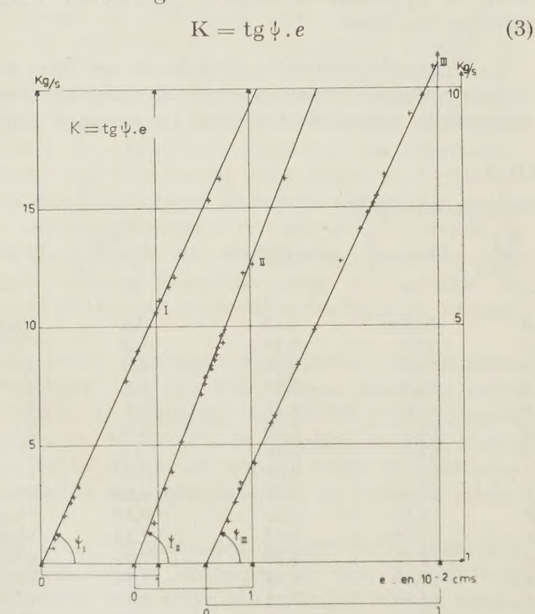


Fig. 2. — Variation de la charge de rupture en fonction de l'épaisseur du film.

En fait il faut exclure les déterminations à très faible épaisseur où e est inférieur à 0,02 centièmes de millimètre; dans ce cas la répartition des mesures est gaussienne. L'erreur relative oscille entre 1 et 1, 4 % et l'erreur individuelle n'excède pas 5 %. Il est donc justifiable de substituer à une moyenne une tangente.

L'épaisseur est mesurée avec un micromètre à écrasement constant juste après la rupture et à l'endroit même où s'est produit la cassure.

Pour un film mince ($e \leqslant$ à 0,05 mm) l'épaisseur avant et après la traction est identique. Mais il n'en est plus de même si on utilise des films plus épais ou plastifiés. Nous observons alors, comme avec les métaux, un léger fluage qui tend à diminuer e, ce qui devrait correspondre à un allongement du film juste avant la rupture.

En fait dans les conditions où nous avons opéré l'allongement est pratiquement négligeable.

Il en résulte un travail de rupture tellement faible que nous avons dû nous contenter de la détermination de la charge de rupture.

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour obtenir les fractions à partir de notre méthode de fractionnement en triangle nous avons utilisé une nitrocellulose spécialement fabriquée pour l'industrie des vernis. Sa viscosité intrinsèque mesurée dans l'acétone à 25° est égale à 0,58; son taux d'azote 11,6 correspond à un degré de substitution topochimique de 2,14. Le poids du motif monomère est alors de 165 et le poids moléculaire osmométrique moyen d'environ 20 000. Celui-ci correspond alors à un degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ de 118.

Il a été possible grâce aux échantillons obtenus après quatre essais arrêtés après 4 tours de fractionnement (fig. 1) de vérifier la reproductibilité et la sensibilité de la méthode de mesure.

A. Reproductibilité et sensibilité de la méthode.

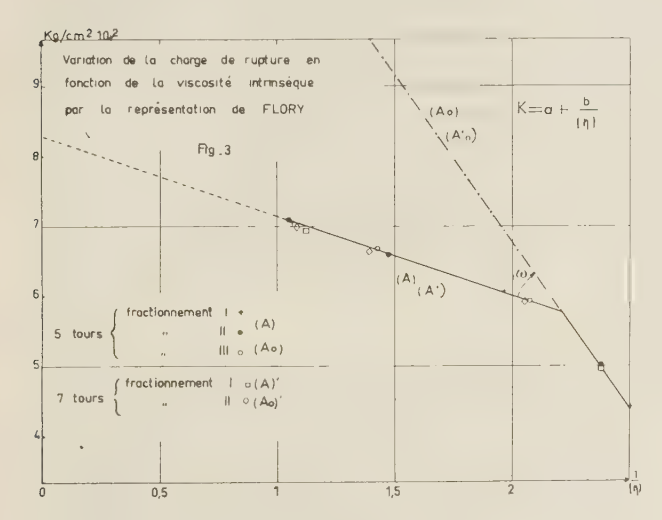
Si nous utilisons des échantillons obtenus après 4 tours de fractionnement nous possédons trois groupes de fractions provenant de trois fractionnements différents menés parallèlement.

TABLEAU II

Reproductibilité des résultats.

Fractions	$\underline{P_1^4 + S_2^4}$		$\underline{P_2^4 + S_3^4}$		$\underline{P_3^4 + S_4^4}$		$\underline{P_4^4}$	
Série	I	II	III	I	II	III	II	I
$[\eta]$	0,40	0,42	0,48	0,51	0,68	0,70	0,94	0,95
tg Ψ	6,6	7,5	8,9	9,1	9,9	10,0	10,6	10,65
$\frac{1}{[\eta]}$	2,50	2,38	2,08	1,96	1,47	1,43	1,06	1,0
Kg/cm_2	440	500	593	606	660	670	706	710

Les résultats sont portés dans le tableau II et sur la figure 3 toutes les déterminations provenant des expériences I, II et III se placent sur une courbe unique, ce qui justifie à la fois la reproductibilité des résultats et la sensibilité de la méthode de détermination de la charge de rupture.



En fait, tous les points dont la viscosité intrinsèque est supérieure à 0,40 sont alignés mais aux très faibles valeurs de la viscosité ($[\eta] \leqslant 0{,}40$) les points quittent la droite et sont fortement déplacés vers les charges de rupture plus faibles (fig. 3).

B. Influence de la variation du degré d'homogénéité macromoléculaire.

4 *tours de fractionnement.* — Reprenant les résultats relatifs à 4 tours de fractionnement, nous avons essayé d'expliquer pourquoi dans la représentation de FLORY deux points restent isolés. En extrapolant pour des degrés de polymérisation infinis la courbe (fig. 2) nous obtenons une valeur assez faible de la charge de rupture (830 kg/cm²). Nous sommes loin du chiffre obtenu par SCHERER [18] avec un système équivalent (1 400 kg/cm²). Au contaire, si nous faisons passer une droite (A_0) par les deux points isolés et que nous extrapolions à degré de polymérisation infini, nous trouvons 1 500 kg/cm². D'autre part en extrapolant vers les poids moléculaires peu élevés, nous trouvons pour la valeur limite correspondant à la suppression des propriétés mécaniques $[\eta]_0 = \left|\frac{-b}{a}\right| = 0{,}19$ pour $[\eta]_0$ relatif à la droite (A) et 0,278 pour la droite (A_0).

Des résultats antérieurement acquis [18] il ressort qu'un degré de polymérisation minimum, dépendant de la nature du composé macromoléculaire, est nécessaire pour qu'on puisse entreprendre sur le film correspondant une détermination de la charge de rupture.

Pour notre système SCHERER [18] a trouvé un degré de polymérisation de 100. Expérimentalement nous avons pu faire des mesures avec un film de viscosité intrinsèque $[\eta] = 0{,}36$ correspondant à un degré de polymérisation de 70. Le chiffre pour la viscosité intrinsèque limite de 0,278 est donc beaucoup plus vraisemblable que 0,19 obtenu avec la droite (A). Ainsi, tant vers les faibles poids moléculaires que pour les poids moléculaires élevés, (A_0) semble mieux rendre compte des propriétés mécaniques de notre système.

Pour expliquer l'existence de ces deux demi-droites (A) et (A_0) nous avons fait l'hypothèse suivante : Pour des fractions de très faibles poids moléculaires, la viscosité intrinsèque est liée à la polymolécularité.

Dès que la viscosité intrinsèque croît, elle est plus influencée par les grosses molécules que par la faible proportion de celles à degré de polymérisation peu élevé; mais le pourcentage minime des petites molécules demeure cependant assez important pour diminuer la charge de rupture et la rendre inférieure à celle d'une fraction isomacromoléculaire de même viscosité. L'angle ω formé par (A) et (A_0) (fig. 3) rend compte de la proportion de ces petites molécules et devrait décroître si le degré d'homogénéité macromoléculaire croissait. Nous allons être à même de vérifier cette hypothèse en utilisant successivement des fractions provenant de 7 et 10 tours de fractionnement.

7 *tours de fractionnement.* — Nous possédons un jeu de deux séries d'échantillons provenant de deux fractionnements menés parallèlement.

Pour expliciter les résultats du tableau III nous traçons les deux demi-droites (A') et (A'_0). Nous constatons que les points relatifs aux deux séries d'expériences se placent aussi sur les deux demi-droites (A) et (A_0). On ne modifie donc pas sensiblement les propriétés mécaniques en multipliant par trois le nombre des opérations de fractionnement. Il suffit en effet d'une très faible proportion de molécules peu polymérisées pour nuire aux propriétés

TABLEAU III

Fractions	$S_4^7 + P_3^7$ I	$S_4^7 + P_3^7$ II	$S_6^7 + P_5^7$ I	$S_7^7 + P_6^7$ I	$S_7^7 + P_6^7$ II
—	—	—	—	—	—
$[\eta]$	0,43	0,45	0,70	0,88	0,93
$tg\Psi$	7,5	8,75	9,9	10,25	10,45
$\frac{1}{[\eta]}$	2,38	2,22	1,43	1,13	1,07
Kgr/cm_2	500	583	600	683	696

mécaniques. Nous mettons là en évidence la grande difficulté qu'on éprouve à se débarrasser de l'« effet de queue » en fractionnant par une méthode de précipitation.

Cela prouve de plus qu'il est nécessaire de poursuivre le fractionnement jusqu'à 10 tours.

10 *tours de fractionnement.* — Nous rappellerons ici qu'il n'a pas fallu moins de 55 précipitations et 45 regroupements pour obtenir ces échantillons. Les résultats relatifs à la détermination de la charge de rupture sont rassemblés dans le tableau IV.

Pour 10 tours les points se situent sur la demi-droite (A_0) jusqu'à une valeur de la viscosité intrinsèque égale à 0,46 (légèrement supérieure à celle trouvée pour 4 et 7 tours : $[\eta] = 0,40$).

Au-dessus de cette valeur les points se placent sur une demi-droite (A_1) faisant l'angle ω_1 avec (A_0), ω_1 est légèrement inférieur à ω. Nous sommes encore loin d'avoir obtenu des fractions exemptes de faibles poids moléculaires car s'il en était ainsi ω_1 devrait tendre vers 0.

Nous confirmons avec les résultats relatifs à 10

TABLEAU IV

Fractions	$P_4^{10} + S_5^{10}$	$P_5^{10} + S_6^{10}$	$P_6^{10} + S_7^{10}$	$P_7^{10} + S_8^{10}$	$P_8^{10} + S_9^{10}$	$P_9^{10} + S_{10}^{10}$
$[\eta]$	0,36	0,506	0,605	0,737	0,800	1,025
tg Ψ	5	9,5	10,3	11,1	11,6	12
$\frac{1}{[\eta]}$	2,78	1,976	1,653	1,357	1,250	0,975
Kg/cm²	333	633	686	740	773	800

Pour établir plus facilement des comparaisons entre 4, 7 et 10 tours, nous allons reporter les demi-droites correspondantes sur le graphique (fig. 4).

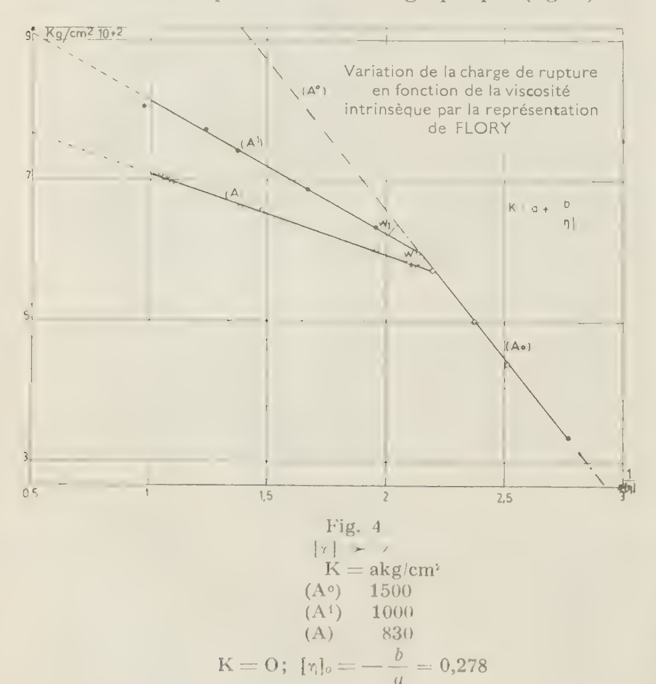


Fig. 4

$[\eta]$

$K = a$ kg/cm²

(A°) 1500

(A¹) 1000

(A) 830

$K = O;\ [\eta]_0 = -\frac{b}{a} = 0,278$

tours de fractionnement ceux obtenus précédemment après 4 et 7 tours. Notre hypothèse concernant les deux demi-droites, (fig. 3), semble se vérifier. Puisque toutes les déterminations, pour de faibles poids moléculaires ($[\eta] \leqslant 0,45$), se placent sur une droite fixe (A_0), nous pourrions, à partir de déterminations faites avec des échantillons de faible poids moléculaire, plus faciles à obtenir avec un haut degré d'homogénéité, extrapoler (A_0) vers les poids moléculaires élevés.

Cette droite (A_0) est réellement représentative de l'hypothèse de Flory (7) et devrait correspondre à des échantillons tendant vers l'isomolécularité, ou tout au moins rigoureusement exempts de faible poids moléculaire. Il est alors normal de trouver pour la valeur limite de la charge de rupture un chiffre légèrement supérieur à celui de Scherer (18) 1 500 kg par cm² au lieu de 1 400 kg par cm²; ainsi il suffit de quelques déterminations à poids moléculaire relativement bas pour obtenir la droite (A_0) représentative des propriétés d'un système idéal.

On peut déduire de (A_0) la branche d'hyperbole représentation habituelle de la courbe liant la charge de rupture à la viscosité intrinsèque; les résultats sont consignés dans le tableau V. Ainsi la droite (A_0) serait l'état de référence vers lequel devrait tendre tout produit d'homogénéité macromoléculaire correspondant à l'isomolécularité. C'est ce que nous avons pu vérifier dans le domaine des

TABLEAU V

Influence du degré d'homogénéité macromoléculaire.

$[\eta]$	0,278	0,333	0,400	0,500	0,666	0,800	1,00	2,00	2,500	∞
tg Ψ	0	3,6	6,75	9,9	13,0	14,6	16,2	19,9	20,55	22,50
$\frac{1}{[\eta]}$	3,58	3,00	2,50	2,00	1,50	1,25	1,00	0,50	0,40	0
Kg/cm²	2	240	450	660	866	980	1075	1325	1370	1500

viscosités intrinsèques inférieures à l'unité. Si nous portons la droite (A_0) sur le graphique 4 nous voyons qu'au fur et à mesure que les fractions deviennent plus homogènes les segments de droite (A) tendent vers (A_0). Cependant en regard de l'accroissement du nombre des opérations, ici multiplié par cinq, nous avons été surpris de n'enregistrer qu'un accroissement de 20 % des propriétés mécaniques, et nous en avons en partie attribué la cause à notre mode de regroupement ([15]) (fig. 1). En effet nous rassemblons solutions et précipités provenant de deux fractions consécutives et la proportion de bas poids moléculaire qui demeure dans la solution suffit peut être à diminuer fortement les propriétés mécaniques. Pour nous en assurer nous avons étudié séparément les propriétés mécaniques d'une part des solutions, et d'autre part des précipités, destinés à être regroupés.

C. Étude des fractions non regroupées.

Solutions et précipités.

Nous formons des films avec des échantillons provenant des solutions et des précipités avant leur regroupement et obtenus après 10 tours de fractionnement (fig. 1).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI. Nous portons sur le même graphique, (fig. 5), la droite théorique (A_0), la demi-droite relative aux précipités (P) et celle due aux solutions (S). (P) se

Si nous considérons la représentation linéaire (fig. 5) la droite (P) relative aux précipités forme

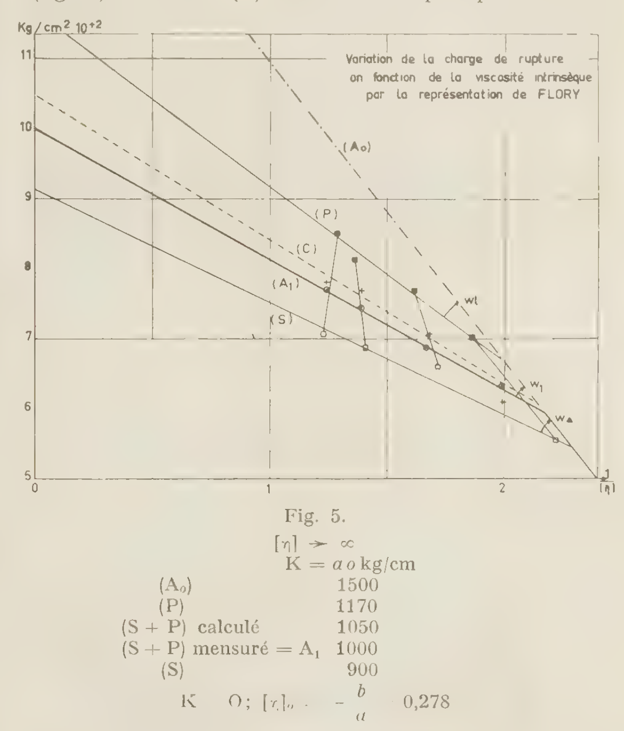


Fig. 5.

$[\eta] \rightarrow \infty$

$K = a\,o$ kg/cm

(A_0)	1500
(P)	1170
(S + P) calculé	1050
(S + P) mensuré = A_1	1000
(S)	900

$K = 0$; $[\eta]_0 = -\frac{b}{a} = 0{,}278$

avec (A_0) l'angle ω_p, très inférieur cette fois à ω_s et ω_1. En reportant sur la figure 5 la droite (A_1) correspondant aux résultats des fractions regroupées l'angle ω obéit à la double inégalité ([4]).

TABLEAU VI

Fractions	S_9^{10}	S_8^{10}	S_7^{10}	S_6^{10}	P_8^{10}	P_7^{10}	P_6^{10}	P_5^{10}
$[\eta]$	0,82	0,72	0,52	0,45	0,80	0,76	0,63	0,54
tg Ψ	10,50	10,25	10,10	8,30	12,75	12,20	11,50	10,50
$\frac{1}{[\eta]}$	1,22	1,39	1,72	2,22	1,26	1,32	1,59	1,85
Kg/cm²	700	683	673	553	850	813	766	700

rapproche beaucoup plus de la droite théorique (A_0) que (S) qui se confond pratiquement avec (A) demi-droite relative aux résultats obtenus après 5 et 7 tours de fractionnement.

Nous confirmons maintenant de façon très nette que la présence des petites macromolécules contenues dans les solutions nuit aux propriétés mécaniques. Nous pouvons donc conclure qu'en opérant par précipitation fractionnée, les précipités sont beaucoup plus homogènes que les solutions. En supposant toujours que l'extrapolation à degré de polymérisation infini soit possible la charge de rupture limite est de 1 170 kg par cm² pour les précipités, contre 900 kg par cm² pour les solutions. L'« effet de queue » qui se manifeste surtout dans les solutions est tel que les propriétés mécaniques deviennent pratiquement indépendantes du poids moléculaire.

$$\omega_p < \omega_{(p+s)} < \omega_s \qquad (4)$$

L'angle ω rend bien compte du degré d'homogénéité macromoléculaire de la gamme d'échantillons utilisés et décroît quand le degré d'hétéromolécularité diminue.

D. Vérification de la loi des mélanges.

Connaissant les propriétés mécaniques relatives à la charge de rupture des fractions regroupées et non regroupées ainsi que la proportion pondérale du mélange il va nous être possible de vérifier l'hypothèse de SOOKNÉ et HARRIS ([10]) : ces auteurs pensent

que les propriétés mécaniques d'un mélange de hauts polymères sont les moyennes pondérales des propriétés de leurs composants. Soit en effet Wi la proportion pondérale des molécules de propriétés Pi. Les propriétés M du mélange devraient obéir à l'égalité [5].

$$M = \frac{\Sigma W i P i}{\Sigma W i} \qquad (5)$$

Appliquons cette hypothèse aux fractions solutions et précipités destinés à être groupés deux à deux. Le tableau VII résume l'ensemble des résultats.

Si la charge de rupture maxima croît lorsque la gamme d'échantillons utilisés augmente son degré d'homogénéité macromoléculaire, par contre le seuil de viscosité intrinsèque correspondant à l'apparition des propriétés mécaniques $[\eta]_o = \left| \frac{-b}{a} \right|$ obtenu en prenant pour kg/cm² la valeur zéro de l'équation (2) est constant et égal à 0,278 dès le quatrième tour de fractionnement. Nous verrons par la suite que cette valeur est caractéristique du système polymère-solvant utilisé pour faire les films.

TABLEAU VII

Fractions	S_9^{10}	P_8^{10}	S_8^{10}	P_7^{10}	S_7^{10}	P_6^{10}	S_5^{10}	P_5^{10}
$[\eta]$	0,82	0,80	0,72	0,76	0,58	0,63	0,45	0,54
tg Ψ	10,5	12,75	10,25	12,20	10,1	11,5	8,3	10,5
Proportion pondérale	43,4 %	56,6 %	30,5	69,5	45,4	54,6	66,3	33,6
tgΨ mesuré	11,6		11,1		10,3		9,5	
K mesuré	773 kg		740 kg		687 kg		633 kg	
tgΨ calculé	11,7		11,6		10,6		9,0	
K calculé	780 kg		773 kg		706 kg		600 kg	
$[\eta]$	0,805		0,737		0,605		0,506	

Portons sur la figure 5 la demi droite (A_1) relative aux résultats expérimentaux concernant les fractions regroupées après 10 tours, ainsi que la demi-droite (C) obtenue par le calcul en appliquant l'hypothèse de Sookné et Harris [10]. Nous constatons que (C) est légèrement au-dessus de (A_1) mais l'écart en valeur relative, 5 % environ, n'excède guère la précision expérimentale (2 %).

L'hypothèse se trouve vérifiée de façon telle que la charge de rupture pour un degré de polymérisation infini est 1 050 kg par cm² pour (C) et 1 000 kg pour (A_1).

Nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude de l'homogénéité macromoléculaire concernant la charge de rupture limite à degré de polymérisation infini, soit (a) de l'équation de Flory [7]. Puisque $\frac{1}{[\eta]}$ tend vers zéro l'équation (2) s'écrit :

$$T\ (\text{kg/cm}^2) = a.$$

Origine des Fractions	Courbes	aKg/cm²
4 et 7 tours regroupés	(A)	830
10 tours solutions	(S)	900
10 — regroupés valeur expérimentale	(A_1)	1000
10 — regroupés résultats calculés	(C)	1 050
10 — précipités	(P)	1 170
Calculé à partir de l'équation de Flory.	(A_o)	1 500

IV. CONCLUSIONS

I. — Nous avons vérifié que l'hypothèse de Flory s'applique remarquablement bien aux échantillons de faible poids moléculaire qu'il est plus facile d'obtenir homogènes. Nous constatons là qu'au cours d'un fractionnement par précipitation on se débarasse aisément des grosses macromolécules dès le 4e tour de fractionnement [19].

II. — Pour les poids moléculaires plus élevés $0{,}45 \leqslant [\eta]$, mais de degré de polymérisation encore faible, DP_n compris entre 100 et 200, les résultats s'alignent aussi sur une droite et à priori l'hypothèse de Flory[7] semble encore vérifiée. Cependant cette demi-droite (A) ne coïncide pas avec (A_o) calculé à partir de l'équation de Flory. L'angle ω de (A) et (A_o) décroît lorsque la gamme d'échantillons utilisés devient moins hétéromacromoléculaire.

III. — Cette variation de ω, insensible entre 4 et 7 tours, n'est pas encore très marquée après 10 tours de fractionnement. Nous mettons nettement en évidence la difficulté que l'on éprouve à se débarrasser de l'« effet de queue » lorsqu'on opère par précipitation fractionnée.

IV. — A ce sujet les précipités donnent des propriétés mécaniques supérieures à celles des solutions provenant des fractions non encore regroupées.

Nous pouvons en conclure que ce sont les solutions qui renferment une proportion de bas poids moléculaire susceptible de rendre les propriétés mécaniques pratiquement indépendantes du poids moléculaire : DRISCH ([20]) affirme qu'il suffit d'une proportion pondérale de 3 % en petites molécules pour que les propriétés mécaniques des fils soient affectées.

V. — Pour des fractions de provenance différente et de *même* viscosité les écarts de la charge de rupture sont très supérieurs aux erreurs expérimentales et croissent avec le degré de polymérisation (12 à 20 % environ) (fig. 5), ce qui confirme l'hypothèse de Georges CHAMPETIER ([9]). C'est donc au manque d'homogénéité macromoléculaire qu'on doit attribuer la forte dispersion des résultats observés par les auteurs liant le degré de polymérisation à la charge de rupture.

VI. — On peut toutefois réduire ces écarts en utilisant des échantillons encore hétéromacromoléculaires si les degrés d'hétéromolécularité sont comparables, par exemple en traitant les fractions de la même façon; d'où l'intérêt d'un fractionnement systématique tel qu'il est utilisé dans la méthode « en triangle ».

VII. — Il est possible, rien qu'avec des produits de bas poids moléculaires, faciles à obtenir avec une bonne homogénéité, de prévoir, par extrapolation de la droite (A_0), les propriétés mécaniques d'un produit à haut degré de polymérisation.

VIII. — Il résulte du paragraphe VII que la propriété mécanique liant la charge de rupture au degré de polymérisation, pour un produit isomacromoléculaire, devrait être une branche d'hyperbole équilatère. Dans ce cas, et étant donné les difficultés que l'on éprouve à manipuler des substances trop polymérisées, il y aurait intérêt pour augmenter les propriétés mécaniques à débarrasser les fractions moyennes des très bas poids moléculaires plutôt qu'à chercher à accroître le degré de polymérisation. Par exemple après 10 tours de fractionnement nous obtenons la même charge de rupture en prenant un précipité de viscosité intrinsèque 0,6 ou une solution de viscosité intrinsèque égale à l'unité.

IX. — Par notre méthode de fractionnement « en triangle » nous avons pu avoir les échantillons nécessaires pour mener à bien ce travail, et prouver nettement que c'est non seulement au manque d'homogénéité macromoléculaire, mais à des hétéromolécularités très variables d'un échantillon à l'autre, qu'aucune régularité ne peut être apportée à la détermination des propriétés mécaniques des hauts polymères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. HARRIES. — W. *Z. Tech. Phys.*, Glace 18, 1947 p. 48.
(2) J. FISHER. et J. H. HOLLOMAN. — *Am. Inst. Métallurgie générale, Eng. Tech.* Publication p. 2218 Août 1947.
(3) B. TELFAIR et H. K. NASUN. — *Modern Plastic* 20 N. juillet 1943. **11** p. 85.
(4) J. H. de BOER. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1936, **32,** 10.
(5) H. MARK et Emil OTT. — *Editor Cellulose and cellulose derivatives* N. Y., 1943, p. 1007-1009; 1955, p. 1328.
(6) A. SOOKNE et M. HARRIS. — *Textile research* 1943, **13,** p. 17.
(7) P. J. FLORY. — *I. Am. chem. Soc.*, 1945, **67,** p. 2048.
(8) SCHERER et S. N. CHINAT. — *Modern Textiles*, 1955, **36**, p. 1, p. 74-76.
(9) CHAMPETIER. — Sujet du présent travail, décembre 1948.
(10) A. SOOKNE et M. HARRIS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37,** p. 478-82.
(11) Z. DUNKEL. — *Physik. chem. A.*, 1928, **138,** p. 42.
(12) K. H. MEYER. — *Natural and synthetic High Polymer Ind.*, N.-Y., 1942.
(13) MEFFROY-BIGET. — *Bull. Soc. Chimique de France*, 1954, p. 454-464.
(14) MEFFROY-BIGET. — *Bull. Soc. Chimique de France*, 1954, p. 464-468.
(15) MEFFROY-BIGET. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, Mars 1955.
(16) P. H. HERMANS. — *Physic and Chemistry of cellulose Fibres Elswier.*, N.-Y., 1949. p. 435-486 et 488.
(17) MEFFROY-BIGET et NICCO. — (Non encore publié).
(18) P. C. SCHERER et B. P. ROUSE. — *Rayon and Synthetic Textiles* 1949, **30,** N. 11, p. 42; N. 12, p. 47.
(19) MEFFROY-BIGET. — (A paraître).
(20) N. DRISCH et L. SOEP. — *Textile Research J*, 1953, **23,** p. 513.

N° 37. — RECHERCHES SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES AMINES AROMATIQUES CANCÉROGÈNES

II. — Sur le mécanisme de l'*ortho*-hydroxylation,

par Bernard PULLMAN et Mme Ginette TARRAGO

[*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Théorique*, 34, *rue d'Ulm, Paris* (5e).]

(*Manuscrit reçu le* 13.5.58.)

SOMMAIRE

Etablissement des corrélations entre les modalités d'*ortho*-hydroxylation des amines aromatiques et les indices électroniques des carbones *ortho*, tels que leurs énergies de polarisation électrophile ou radicalaire, ainsi que les indices électroniques de la liaison entre le carbone *ortho* et le carbone portant la fonction amine.

Le métabolisme normal des amines aromatiques cancérogènes comporte essentiellement leur transformation en *ortho* ou *para* aminophénols qui sont éliminés habituellement sous forme conjuguée, comme esters sulfuriques ou glucuronides [1]. Une série de travaux expérimentaux récents suggèrent que des mécanismes différents président à l'hydroxylation en *ortho* ou en *para* [2] et nos propres recherches théoriques sur le métabolisme de la β-naphtylamine [3] s'accordent avec cette conception.

Parallèlement, un groupe d'auteurs britanniques [4] a émis récemment une hypothèse selon laquelle la formation des dérivés *ortho*-hydroxylés serait d'une importance essentielle pour la manifestation de l'activité cancérogène des amines aromatiques; en fait, ces auteurs postulent que c'est l'*ortho*-hydroxyamine qui constitue le véritable cancérogène. La théorie, qui a eu le mérite de proposer une explication d'un certain nombre de faits expérimentaux et de susciter un nombre appréciable des travaux, a néanmoins rencontré une série d'objections très valables [5].

Sans vouloir prendre ici parti sur la validité fondamentale de cette théorie, nous nous proposons d'étudier de plus près *le problème du mécanisme de l'ortho-hydroxylation des amines aromatiques cancérogènes*, réaction qui, même si elle ne constitue pas l'étape essentielle du processus de la cancérisation par ces substances, représente néanmoins, de toute apparence, une transformation métabolique d'une grande importance.

En effet, la manifestation de cette réaction présente, selon l'amine mise en jeu, des variantes dont l'étude théorique paraît susceptible de jeter une lumière sur le mécanisme même de cette transformation.

Données expérimentales

La figure 1 résume schématiquement les résultats expérimentaux disponibles aujourd'hui sur l'hydroxylation métabolique des amines fondamentales : les flèches indiquent, pour chaque corps, les positions qui subissent l'hydroxylation.

On constate que :

1) Dans la β-naphtylamine, l'hydroxylation s'effectue sur des positions très sélectionnées. De deux carbones en *ortho* par rapport au groupe NH_2 seul le carbone 1 est hydroxylé (1*a*).

2) L'hydroxylation est beaucoup moins sélective dans l'*amino-2-fluorène*. En particulier *les deux* carbones en *ortho* du groupe NH_2 sont hydroxylés (1*b*).

3) L'*amino-4-biphényle* et la *benzidine* subissent l'*ortho*-hydroxylation métabolique. Toutefois dans le premier de ces composés des variantes selon l'espèce animale ont été constatées : l'*ortho* hydroxylation a lieu essentiellement chez les chiens; en revanche, chez le rat on observe surtout une *para* hydroxylation, en position 4′ (1*d*).

4) L'*amino-4 azobenzène* et l'*amino-4 stilbène ne subissent pas, apparemment, d'ortho hydroxylation* (1*c*) [5]. A ce point de vue ces deux composés diffèrent donc d'une façon complète des autres

amines aromatiques. L'amino-4 azobenzène subit une hydroxylation métabolique sur le noyau opposé à celui qui porte la fonction amine, en position 2′ et 4′. L'amino-4 stilbène, peu étudié, paraît également s'hydroxyler en 4′.

5) L'*aniline*, bien que s'hydroxylant essentiellement en *para* subit néanmoins aussi, dans un certain degré, une *ortho* hydroxylation métabolique ([6]).

Ainsi donc, comme nous l'avons annoncé, le comportement des amines aromatiques cancérogènes vis-à-vis de l'*ortho*-hydroxylation est loin d'obéir à une règle uniforme. Notre but sera alors d'essayer de déceler dans les amines précitées des indices électroniques appropriés dont la répartition au sein de cette famille de corps et surtout la variation d'une amine à l'autre évoluent parallèlement à leur aptitude à subir l'*ortho*-hydroxylation. La mise en évidence d'un tel indice est susceptible de fournir des suggestions sur le mécanisme même de cette réaction.

Fig. 1 : *Positions subissant une hydroxylation métabolique.*

Résultats théoriques

La méthode des orbitales moléculaires a donc été utilisée dans son approximation L.C.A.O. ([7]) pour l'évaluation des indices électroniques les plus appropriés, *a priori*, à rendre compte de l'*ortho*-hydroxylation métabolique des amines aromatiques. Deux jeux d'indices ont été calculés : d'une part, les indices

statiques (charges électriques, indices de liaison et de valence libre) et, d'autre part, les indices dynamiques représentés par les différentes énergies de polarisation des carbones, pour les différents types d'attaques possibles : électrophiles, radicalaires ou nucléophiles. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 2 et 3 et dans les tableaux I à VII.

Les énergies de polarisation sont en unité β et rappelons qu'une attaque d'un carbone par un agent extérieur est, en principe, d'autant plus facile que l'énergie de polarisation correspondante est plus petite.

La supériorité des indices dynamiques paraissant aujourd'hui établie, c'est surtout à ce type d'indices que nous allons faire appel.

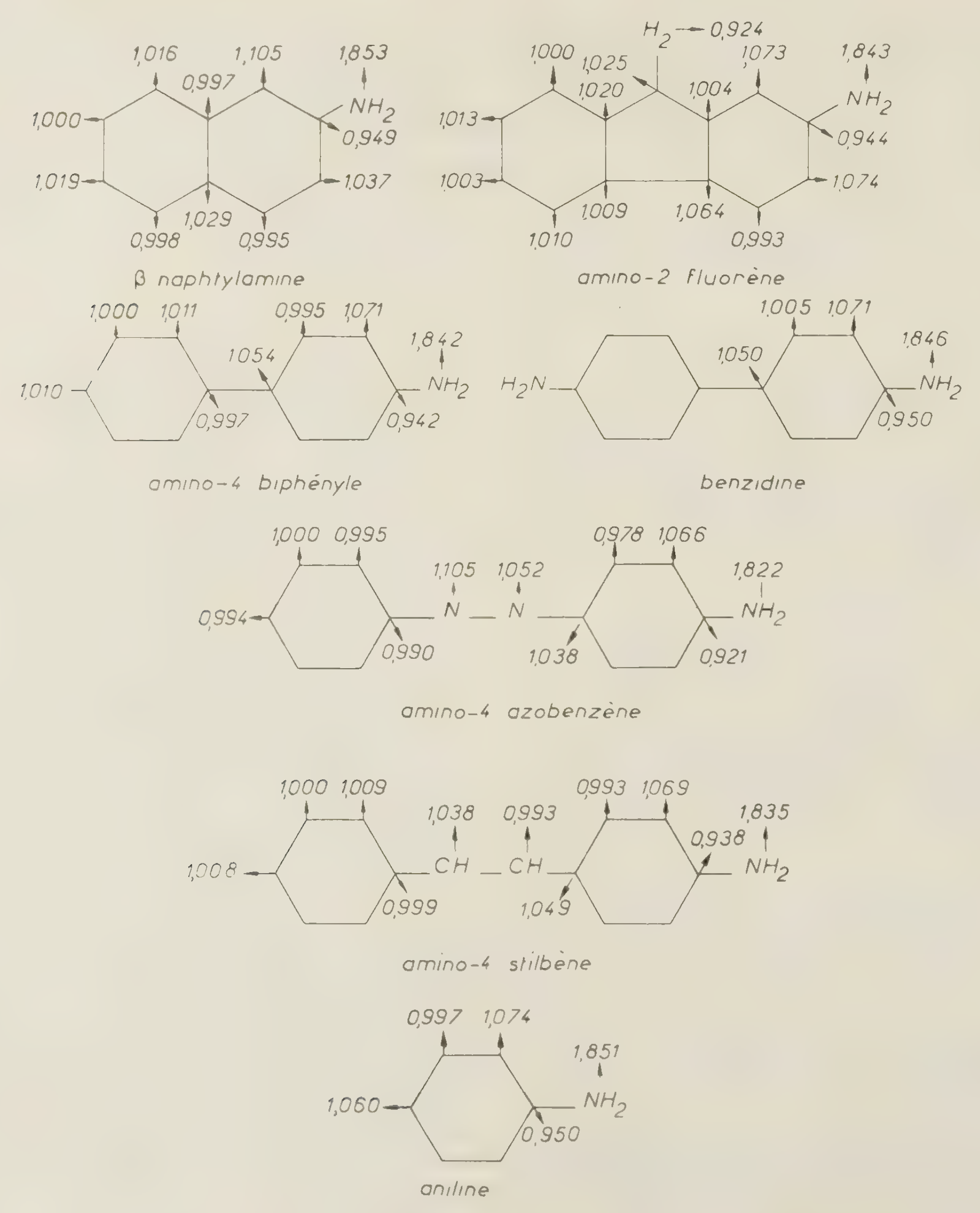


Fig. 2 : *Distribution des charges électriques.*

β naphtylamine

amino-2 fluorène

amino-4 biphényle

benzidine

amino-4 azobenzène

amino-4 stilbène

aniline

Fig. 3 : *Distribution des indices de liaison et de valence libre.*

TABLEAU I

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans la β naphtylamine.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) : electrophile	radicalaire	nucléophile
1	2,104	2,351	2,598
3	2,426	2,512	2,599
4	2,506	2,506	2,506
5	2,496	2,496	2,496
6	2,493	2,582	2,672
7	2,611	2,611	2,611
8	2,405	2,467	2,529

TABLEAU II

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'amino-2 fluorène.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) : électrophile	radicalaire	nucléophile
1	2,149	3,344	2,539
3	2,194	2,394	2,594
4	2,408	2,409	2,410
5	2,329	2,380	2,431
6	2,504	2,512	2,520
7	2,385	2,435	2,485
8	2,469	2,477	2,485

TABLEAU III

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'amino-4 biphényle.

Atome de carbone	Energies de polarisation en unité β) :		
	électrophile	radicalaire	nucléophile
—	—		—
2	2,414	2,414	2,414
3	2,212	2,417	2,622
2'	2,332	2,383	2.433
3'	2,545	2,545	2,545
4'	2,382	2,432	2,482

TABLEAU IV

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans la benzidine.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) : electrophile	radicalaire	nucléophile
—	—	—	-
2	2,342	2,392	2,443
3	2,207	2,414	2,621

TABLEAU V

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'amino-4 azobenzène.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) :		
	électrophile	radicalaire	nucléophile
—	—	—	—
2	2,413	2,327	2,240
3	2,232	2,421	2,609
2'	2,330	2,291	2,251
3'	2,548	2,548	2,548
4'	2,393	2,353	2,314

TABLEAU VI

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'amino-4 stilbène.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) : électrophile	radicalaire	nucléophile
—	—	—	—
2	2,336	2,336	2,336
3	2,219	2,420	2,622
2'	2,267	2,308	2,348
3'	2,548	2,548	2,548
4'	2,329	2,369	2,409

TABLEAU VII

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'aniline.

Atome de carbone	Energies de polarisation (en unité β) : électrophile	radicalaire	nucléophile
—	—	—	—
2	2,200	2,407	2,614
3	2,545	2,545	2,545
4	2,255	2,471	2,686

Discussion des résultats

A priori, les mécanismes les plus probables qu'il convient d'envisager pour l'*ortho*-hydroxylation comportent soit une attaque directe du carbone substitué par le groupement OH, soit une réaction plus complexe, telle qu'une addition préalable d'un élément composé sur la liaison partant du carbone portant le groupe NH_2, suivie d'une élimination. Dans le premier cas, l'attaque peut mettre en jeu des ions OH^- ou OH^+ ou des radicaux libres OH et sa facilité sera donc déterminée directement par les énergies de polarisation appropriées du carbone subissant la substitution. Dans le second cas, la facilité de l'*ortho*-hydroxylation dépendrait d'un ensemble plus complexe d'indices. Néanmoins, la première étape conduisant à cette hydroxylation — l'addition de l'élément composé — ayant toutes chances de débuter sur le carbone *ortho*, ce sont encore les mêmes caractéristiques de ces mêmes carbones qui doivent jouer un rôle prépondérant dans la détermination des modalités de la réaction. Par conséquent, la tentative qui paraît, à priori, avoir les meilleures chances de réussite, et qui présente aussi le grand avantage d'une relative simplicité, consiste à rechercher une relation entre les modalités de l'*ortho*-hydroxylation et les énergies de polarisation des carbones subissant cette réaction. Ces énergies sont pour chaque carbone au nombre de trois, électrophile, nucléophile et radicalaire, correspondant respectivement à une attaque par des agents extérieurs qui sont des ions positifs (ou des dipôles ayant une charge positive à leur extrémité réagissante), des ions négatifs (ou des dipôles ayant une charge négative à leur extrémité réagissante) ou des radicaux libres (ou des biradicaux dont les centres réactifs portent un électron célibataire).

L'examen des résultats du calcul et leur confrontation avec les données expérimentales indiquent rapidement qu'une *ortho*-hydroxylation par un mécanisme d'attaque nucléophile est tout à fait improbable. En effet, l'énergie de polarisation nucléophile des carbones *ortho* est en général relativement très élevée, ce qui représente une possibilité de réaction très faible. Les carbones caractérisés par la valeur minimum de l'énergie de polarisation nucléophile se trouvent toujours ailleurs que sur les positions *ortho* et, de plus, ils ne paraissent jamais subir d'hydroxylation métabolique. Particulièrement frappant est le cas de l'aminofluorène, dont le carbone 4, qui est caractérisé par la plus faible valeur de l'énergie de polarisation nucléophile, est un des rares carbones qui ne paraissent pas s'hydroxyler métaboliquement.

Une corrélation de l'*ortho*-hydroxylation avec les énergies de polarisation *électrophile* des carbones *ortho* rencontre plus de succès. Ainsi l'on peut remarquer par exemple que la plus petite valeur de cette énergie caractérise, dans la β-naphtylamine, le carbone 1 qui subit une hydroxylation. On peut remarquer aussi que cette valeur (= 2,10 β) est

nettement plus faible que celle du carbone 3 (= 2,43 β) ce qui explique l'*ortho*-hydroxylation exclusive sur la position 1. Dans l'amino-2 fluorène c'est également la position 1 qui a la plus faible valeur de l'énergie de polarisation électrophile et c'est aussi elle qui subit la majeure partie de l'*ortho* hydroxylation. Néanmoins, on constate que dans ce composé l'énergie de polarisation électrophile du carbone 3 (= 2,19 β) n'est que légèrement supérieure à celle du carbone 1 (= 2,15 β), ce qui est en accord avec l'existence d'une appréciable *ortho*-hydroxylation sur la position 3 également. C'est donc pour la corrélation un succès appréciable. De même, l'existence d'une *ortho*-hydroxylation dans l'aminobiphényle, la benzidine et l'aniline est en accord avec le fait que ce sont les carbones *ortho* de ces composés qui ont la plus faible valeur de l'énergie de polarisation électrophile. Néanmoins la corrélation est mise en défaut dans deux cas qui nous paraissent importants : ceux de l'aminoazobenzène et de l'aminostilbène. En effet, les données théoriques indiquent que l'énergie de polarisation électrophile a la valeur minimum sur les carbones *ortho* dans *toutes les amines aromatiques* étudiées, y compris les deux composés que nous venons de citer. Or ces deux composés ne paraissent pas subir, dans l'état actuel de nos connaissances, d'*ortho*-hydroxylation. C'est là donc une objection importante à la corrélation étudiée. On peut remarquer que les valeurs relatives des énergies de polarisation électrophile des carbones *ortho* dans l'ensemble des amines étudiées indiquent bien que l'aminostilbène et l'aminoazobenzène, composés pour lesquels ces valeurs sont les plus élevées, devraient être, à ce point de vue, les moins réactives de toutes les amines examinées, mais ces différences de réactivité devraient être faibles et il paraît peu probable qu'elles puissent être responsables de l'absence d'*ortho*-hydroxylation dans l'aminostilbène et l'aminoazobenzène.

Il reste à examiner la corrélation possible de l'*ortho*-hydroxylation avec les énergies de *polarisation radicalaire*. On constate immédiatement que dans la β-naphtylamine, l'aminofluorène et l'aniline, ce sont les carbones *ortho* qui sont doués de la plus faible valeur de l'énergie de polarisation radicalaire (tout comme ils étaient doués de la plus faible valeur de l'énergie de polarisation électrophile). Par conséquent, ils doivent être particulièrement aptes à subir une hydroxylation métabolique par mécanisme radicalaire. De plus, les valeurs relatives de ces énergies de polarisation permettent de rendre compte de différences qui caractérisent, par exemple, le comportement de la β-naphtylamine et de l'aminofluorène : dans la β-naphtylamine, l'énergie de polarisation radicalaire du carbone 1, égale à 2,35 β, est nettement inférieure à celle du carbone 3, égale à 2,51 β, ce qui explique une hydroxylation exclusive sur le carbone 1; dans l'aminofluorène la différence entre les deux carbones correspondants est beaucoup moins prononcée : on a 2,34 β pour le carbone 1 et 2,39 β pour le carbone 3. On conçoit donc que l'*ortho* hydroxylation ait bien lieu sur ces deux positions *ortho*. On peut ajouter encore que, l'énergie de polarisation radicalaire du carbone 5 de l'aminofluorène étant comprise entre celle du carbone 1 et celle du carbone 3 — elle est égale à 2,38 β — , il serait licite de supposer que l'hydroxylation de cette position a lieu selon le même mécanisme que celle des carbones 1 et 3, conclusion en accord avec celle que les Weisburger et Morris tirent de leurs travaux expérimentaux ([8]).

La situation est plus complexe dans les amines restantes. La valeur minimum de l'énergie de polarisation radicalaire se trouve dans l'aminobiphényle, la benzidine, l'aminoazobenzène et l'aminostilbène non pas en *ortho* de la fonction amine mais en *ortho* de la liaison centrale (positions 2′ et 2). Dans l'aminobiphényle elle est suivie immédiatement et de très près par la position 3 (*ortho* de la fonction amine), suivie elle-même de très près par la position 4′. Dans l'aminoazobenzène et l'aminostilbène, elle est suivie, d'assez près, par la position 4′, la position 3 (*ortho* de la fonction amine) ne venant qu'ensuite et avec une énergie de polarisation radicalaire nettement plus élevée.

Dans l'ensemble une hydroxylation par mécanisme radicalaire devrait donc avoir lieu dans les composés que nous venons de citer, en premier lieu sur les positions 2′ et 2. Expérimentalement, on a bien un dérivé 2′-hydroxylé avec l'amino-4 azobenzène et il ne nous paraît pas exclu que l'on puisse en trouver également avec l'amino-4 stilbène, peu étudié. En revanche on n'observe pas de tels dérivés avec l'amino-4 biphényle. Aucune de ces molécules ne donne de dérivés 2-hydroxylé. Toutefois cet état de choses ne nous paraît pas incompatible avec la corrélation postulée. En effet, il ne paraît pas impossible que l'absence d'une hydroxylation en ortho de la liaison centrale (carbones 2 et 2′) puisse être attribuée dans l'amino-4 biphényle et dans la benzidine a un effet d'empêchement stérique. Un tel effet serait moins prononcé sur les positions analogues du amino-4 azobenzène et du amino-4 stilbène. De plus on peut remarquer que la valeur de l'énergie de polarisation radicalaire de la position 2′ est nettement inférieure dans l'amino-4 azobenzène (= 2,39 β) et dans l'amino-4 stilbène (= 2,31 β) que dans l'amino-4 biphényle (= 2,38 β). Cet état de choses s'accorderait avec une existence de l'hydroxylation en 2′ du amino-4 azobenzène et son absence en 2′ et en 2 du amino-4 biphényle. L'absence d'une hydroxylation en 2 du amino-4 azobenzène (et du amino-4 stilbène) pourrait peut-être être liée au rôle spécial que cette position paraît jouer dans le

phénomène de la cancérisation ([9]), problème sur lequel nous reviendrons dans une publication ultérieure.

Or, il est intéressant de constater qu'une fois ces effets stériques particuliers admis (leur existence est d'ailleurs certaine, seule leur envergure reste indéterminée), la prise en considération des énergies de polarisation radicalaire est susceptible de rendre compte des constatations expérimentales relatives aux amines considérées : l'existence d'une *ortho*-hydroxylation (en même temps que celle d'une hydroxylation en 4') dans l'amino-4 biphényle est en accord avec le fait que l'énergie de polarisation radicalaire de la position 3, qui est égale à 2,42 β (celle de la position 4' est égale à 2,43 β) est la plus proche et très voisine d'ailleurs de celles des positions 2' (= 2,38 β) et 2 (= 2,41 β). En revanche, l'absence d'une *ortho*-hydroxylation dans l'amino-4 azobenzène et l'amino-4 stilbène s'accorde avec le fait que l'énergie de polarisation radicalaire de la position *ortho* qui est dans ces deux molécules égale à 2,42 β est beaucoup plus éloignée de celles de leurs positions 2' ou 2 (l'énergie de polarisation radicalaire par exemple de la position 2' est égale à 2,29 β dans l'amino-4 azobenzène et à 2,31 β dans l'amino-4 stilbène). Elle est même, dans ces deux molécules, nettement supérieure à l'énergie de polarisation radicalaire de la position 4', qui est égale respectivement à 2,35 β dans l'amino-4 azobenzène et à 2,37 β dans l'amino-4 stilbène.

Ainsi il apparaît donc que si l'on admet l'intervention d'effets stériques particuliers sur les positions en *ortho* de la liaison centrale, la prise en considération des énergies de polarisation radicalaire est susceptible de rendre compte de l'ensemble d'observations expérimentales relatives à l'*ortho*-hydroxylation des amines aromatiques. Il est donc plausible de supposer que cette hydroxylation comporte un mécanisme d'attaque radicalaire sur le carbone devant subir l'hydroxylation.

Un aspect du problème reste encore à discuter. Comme nous l'avons déjà mentionné au début de cet article, il est possible que l'*ortho* hydroxylation des amines aromatiques cancérogènes, tout en débutant par une attaque, quelle qu'elle soit, sur le carbone devant subir l'hydroxylation, comporte en fait un mécanisme plus complexe, qui pourrait consister, par exemple, en une addition sur la liaison entre le carbone portant le groupe NH_2 et le carbone *ortho*, suivie d'une élimination. Dans ces conditions les modalités de l'*ortho* hydroxylation dépendraient également partiellement des caractéristiques de cette liaison, comme par exemple de son énergie d'*ortho* polarisation ([7]). Nous n'avons pas évalué cette grandeur dynamique dans les amines aromatiques, mais des renseignements significatifs peuvent être tirés des valeurs des *indices mobiles* de ces mêmes liaisons, qui traduisent leur caractère de double liaison, un antiparallélisme régulier existant souvent entre cet indice et l'énergie d'*ortho* polarisation. Or l'on constate que cet indice est particulièrement élevé pour la liaison 1-2 de la β-Naphtylamine (= 0,693) et particulièrement faible pour sa liaison 2-3 (= 0,525), qu'il a une valeur moyenne dans l'amino-fluorène (pratiquement la même d'ailleurs pour sa liaison 1-2 (= 0,611) et pour sa liaison 2-3 (= 0,601), l'aniline (= 0,613), l'amino-4 biphényle (= 0,605) et la benzidine (= 0,607) et qu'en revanche il a une valeur faible dans l'amino-4 azobenzène (= 0,592) et dans l'amino-4 stilbène (= 0,599). Par conséquent, une relation évidente existe entre la facilité d'*ortho*-hydroxylation et la valeur de l'indice mobile de la liaison ou des liaisons carbone-carbone adjacentes au groupe amine. Cette relation peut être significative *per se* ou en conjonction avec les corrélations précédentes, mettant en jeu les énergies de polarisation des carbones *ortho*. Dans ce dernier cas, elle peut naturellement être rattachée aussi bien aux énergies de polarisation électrophile qu'aux énergies de polarisation radicalaire. Elle signifie que l'existence d'un mécanisme additif, présidant à l'*ortho* hydroxylation, est à prendre en considération.

Conclusion

La discussion précédente montre que bien qu'il ne soit pas possible de décider d'une façon définitive, à l'aide des corrélations étudiées ici, sur la nature du mécanisme de l'*ortho* hydroxylation des amines aromatiques cancérogènes, certaines conclusions importantes s'imposent. Un mécanisme d'attaque nucléophile sur le carbone *ortho* paraît improbable. Un mécanisme électrophile est incompatible avec le comportement du amino-4 azobenzène et du amino-4 stilbène. Un mécanisme radicalaire est susceptible de rendre compte de l'ensemble des faits observés, mais à condition d'admettre l'intervention d'effets stériques particuliers dans certaines amines sur les positions en *ortho* par rapport à la liaison centrale. Un mécanisme complexe, comportant une addition suivie d'une élimination, est plausible.

Le meilleur moyen pour déterminer d'une façon plus stricte le mécanisme en question consisterait à avoir des données sur l'hydroxylation métabolique des différents types des *dérivés substitués* des amines étudiées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour une revue générale voir G. M. Badger. — *Brit. J. Cancer*, 1956, 10, 330; A. Pullman et B. Pullman.

— *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson Ed. Paris 1955, et pour des articles traitant plus spécifiquement du sort métabolique des différentes amines voir p. ex :

a) E. Boyland. — *Bull. Soc. Chimie Bio.*, 1956, 38, 827; M. J. Allen, E. Boyland, C. E. Dukes, E. S. Horning et J. G. Watson, Brit. *J.* Cancer 1957, **11**, 212 (pour la β-naphthylamine);

b) H. P. Morris. — *J. Nat. Cancer Inst.*, 1955, **15**, 1535; J. H. Weisburger, E. K. Weisburger et H. P. Morris, *J. Nat. Cancer Inst.*, 1956, **17**, 345; J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, H. P. Morris et H. A. Sober, *J. Nat. Cancer Inst.*, 1956, **17**, 363 (pour le 2 aminofluorène);

c) J. A. Miller et E. C. Miller. — *Ad. Cancer Res.*, 1953, 1, 339 (pour le 4-aminoazobenzène);

d) E. C. Miller, R. B. Sandin, J. A. Miller et H. P. Rusch, *Cancer Res.*, 1956, **16**, 525 (pour l'aminobiphényle et la benzidine).

(2) D. V. Parke et R. T Williams. — *Biochem. J.* 1956, **63**, 12 : J. H. Weisburger, E. K. Weisburger et H. P. Morris. — *Science* 1957, **125**, 503; M. J. Allen, E. Boyland, C. E. Dukes, E. S. Horning et J. G. Watson. — *Brit. J. Cancer.*, 1957, **11**, 212; G. M. Badger. — *Brit. J. Cancer.*, 1956, **10**, 330;

(3) G. Tarrago et B. Pullman. — *J. de Chimie Physique, sous presse;*

(4) D. B. Clayson. — *Brit. J. Cancer*, 1953, **7**, 460; R. K. Baker. — *Cancer Res.*, 1953, **13**, 137; J. A. Hendry, J. J. Matthews, A. L. Walpole et M. H. C. Williams. — *Nature*, 1955, **175**, 1131; A. L. Walpole, M. H. C, Williams et D. C. Roberts. — *Brit. J. Ind.*, Méd., 1952, **9**, 255. G. M. Bonser, L. Bradshaw, D. D. Clayson et J. W. Jull, *Brit. J. Cancer* 1956, **10**, 539.

(5) Voir en particulier E. C. Miller et J. A. Miller. — *J. Nat. Cancer. Inst.*, 1955, **15**, 1571; E. C. Miller, R. B. Sandin, J. A. Miller et A. P. Rusch. — *Cancer Res.*, 1956, **16**, 525.

(6) J. N. Smith et R. T. Williams. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 242.

(7) Pour des détails sur la méthode voir : B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson Ed., Paris, 1952 et, des mêmes auteurs, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire, Masson Ed.*, Paris 1955.

(8) J. H. Weisburger, E. K. Weisburger et H. P. Morris. — *Science*, 1957, **125**, 503.

(9) E. C. Miller et J. A. Miller. — *J. Nat. Cancer Institute*, 1955, **15**, 1571.

N° 38. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION DES RADIOÉLÉMENTS EN SOLUTION

I. — Adsorption de Pu^{IV} en milieu sulfurique.

par M. HAÏSSINSKY et Y. LAFLAMME

(Manuscrit reçu le 10.12.57.*)*

SOMMAIRE

On a étudié l'adsorption du plutonium tétravalent en solution nitrique sur du verre et sur du platine dans le domaine de concentration de l'ordre de 10^{-5} M. L'adsorption est réversible, diminue avec l'augmentation de l'acidité et est, dans tous les cas examinés, extrêmement faible (inférieure à 0,01 %). Elle suit l'isotherme de FREUNDLICH sur le verre et l'isotherme de LANGMUIR sur le platine.

Les phénomènes d'adsorption des radioéléments sur diverses surfaces ont toujours préoccupé les radiochimistes. D'une part, l'adsorption sur des précipités constitue en radiochimie une des méthodes de séparation de produits actifs. En opérant, d'autre part, avec des solutions contenant des quantités impondérables, on note parfois des « pertes » appréciables de la matière active qu'on attribue à l'adsorption sur les parois. Le problème est devenu plus aigu avec le développement des réacteurs nucléaires et des accélérateurs et la nécessité d'effectuer des innombrables opérations chimiques sur les produits de fission et de spallation, mélanges complexes d'éléments de diverses valences. Enfin, la possibilité de disposer de nombreux radioéléments de nature très variée sans entraîneurs offre des perspectives intéressantes aux recherches sur les lois et les modalités de l'adsorption en solution qui ont été bien moins étudiées que les gaz.

C'est sous ce double aspect que nous avons entrepris des recherches systématiques sur l'adsorption de plusieurs produits de fission et du plutonium sur diverses surfaces métalliques et autres.

Dans ce qui suit nous exposerons quelques résultats préliminaires que nous avons obtenus sur l'adsorption du plutonium tétravalent. Nous ne connaissons qu'un seul travail sur cette question, celui de KING (1) qui a étudié surtout l'adsorption de ^{238}Pu (période de 86,4 ans) sur le verre pyrex en solution nitrique. En utilisant des concentrations de l'ordre de 10^{-9} M, l'auteur a fait varier l'acidité entre 0,0006 et 0,018N (en présence de La^{3+} 10^{-5} M) et a observé une augmentation de l'adsorption avec la diminution de l'acidité. Il a attribué ce résultat à l'hydrolyse des sels de plutonium et à leur tendance à passer à l'état colloïdal.

Nous avons opéré avec du plutonium de masse 239 (période de 24 360 ans) qui nous a été fourni par le Service du Plutonium au Commissariat à l'Energie Atomique. Cette étude a été limitée jusqu'ici aux solutions sulfuriques et aux surfaces de verre de Thuringe et de platine, nettoyées au préalable d'une façon appropriée. Dans chaque essai nous avons utilisé des lamelles dont la surface géométrique était de 2 cm² et un volume de solution de 10 cm³. Les solutions ont été agitées mécaniquement à raison de 60 t/mn. A la fin de chaque expérience, la lamelle retirée de la solution, a été égouttée et la dernière goutte enlevée par lavage à l'eau bidistillée. Nous avons vérifié que le dépôt ne se dissout pas au cours de cette opération.

Les mesures des quantités adsorbées et le dosage des solutions ont été effectués à l'aide d'un compteur α étalonné de telle sorte que 60 000 coups/mn correspondaient à 10^{-6} g de ^{239}Pu. Le mouvement propre de l'appareil a varié entre 3 et 5 coups/mn et nous en avons naturellement tenu compte. Toutes les expériences ont été effectuées à la température ordinaire (18 à 20 °C), l'examen de l'effet de la température étant prévu pour plus tard.

Le résultat le plus remarquable que nous avons obtenu est la rapidité avec laquelle l'équilibre d'adsorption est atteint : qu'on plonge la lame dans la solution pour la retirer immédiatement ou qu'on la laisse dans la solution pendant 6 h ou pendant un temps intermédiaire, la quantité adsorbée est dans tous les cas pratiquement la même. Celle-ci dépend cependant de l'acidité de la solution, comme le montre le tableau I pour une solution sulfurique 0,5 N et $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ M en Pu^{IV} ($5{,}3 \cdot 10^{-5}$ g/10 cm³).

TABLEAU I

Effet de l'acidité sur l'adsorption de Pu^{IV} 2,2.10^-5^ M.

H_2SO_4 normalité	Quantité déposée par cm² sur Verre (en 10^{-8} g)	Platine
3,3	3,2	1,6
1,7	8,0	3,2
1,3	9,6	3,5
0,9	11	4,8
0,7	15	5,6
0,4	17	6,7
0,3	20	8,0
0,2	25	8,8
0,1	37	16
0,05	41 (Pu^{IV} 1,1.10^{-5} M)	

Ces valeurs montrent que : 1) l'adsorption est plus importante sur le verre que sur le platine; 2) elle croît avec la diminution de l'acidité (fig. 1);

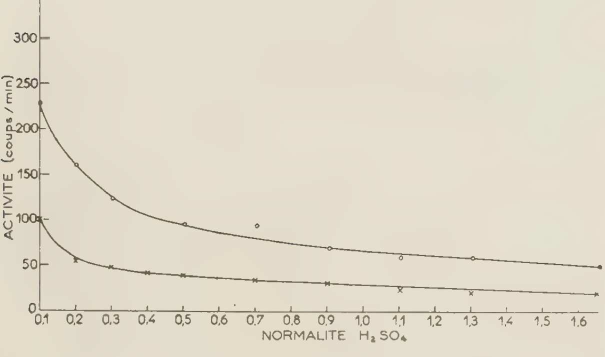


Fig. 1.

3) elle est dans tous les cas extrêmement faible. Elle est inférieure en solution H_2SO_4 0,1 N sur verre, conditions des plus favorables, à 0,01 %. Dans les expériences de KING (1) avec des solutions 10 000 fois environ plus diluées en plutonium, l'adsorption atteignait 10 % (en solution HNO_3 0,004 N).

La diminution de l'adsorption avec l'augmentation de l'acidité est sans doute due au déplacement par les ions H^+ en grand excès par rapport aux ions de Pu^{IV}, malgré la valence élevée de ceux-ci. Il est possible aussi, comme l'avait supposé KING, que les formes hydrolytiques du plutonium tétravalent soient plus adsorbables que les ions complexes qui se forment avec un excès d'anions.

L'adsorption de Pu^{IV} en solution sur le platine et sur le verre est réversible. En effet, l'activité d'une lamelle de verre donnant au compteur 260 coups/mn après avoir été plongée pendant 10 minutes dans une solution de H_2SO_4 0,5 N et 2,2.10^{-6} en Pu^{IV} est passée à 110 coups/mn et après 30 mn à 95 coups/mn, valeur qu'on aurait obtenue avec une lamelle initialement inactive plongée dans cette même solution. Des résultats analogues ont été obtenus avec le verre et le platine dans des conditions un peu différentes. On voit cependant que la vitesse de désorption est plus petite que la vitesse de fixation, résultat qui a été déjà observé avec d'autres radioéléments, notamment avec le polonium (2).

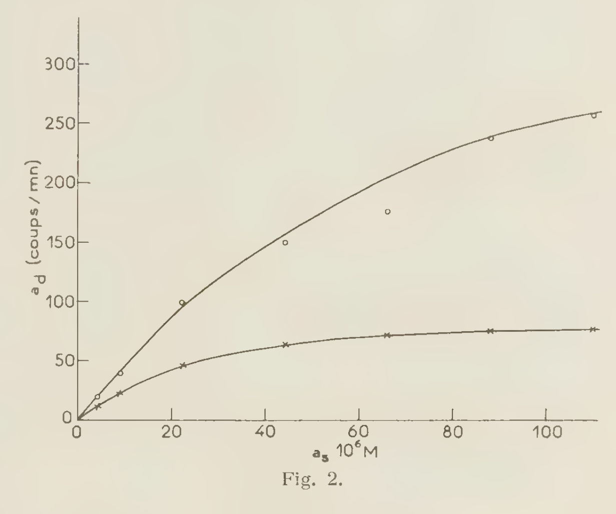


Fig. 2.

Etant donné la réversibilité du phénomène, il nous a paru intéressant de voir à quel type d'isotherme obéit l'adsorption, c'est-à-dire la loi de partage du plutonium à l'équilibre, entre la solution et la phase solide en fonction de la concentration.

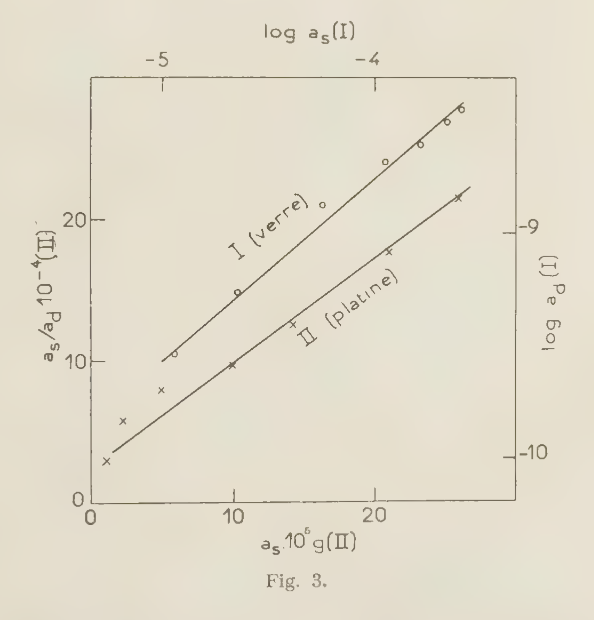


Fig. 3.

Malheureusement l'activité spécifique de ^{239}Pu ne permet pas de détecter aucune adsorption pour les solutions de concentration en Pu^{IV} égale ou infé-

rieure à $1{,}1.10^{-6}$ M. Pour des considérations de sécurité nous avons limité jusqu'ici nos essais à des solutions de concentration ne dépassant pas $1{,}1.10^{-4}$ M, de sorte que les isothermes examinés se rapportent au domaine de concentration compris entre $4{,}4.10^{-6}$ et $1{,}1.10^{-4}$ M (fig. 2).

Dans la figure 3, on a porté pour le verre le logarithme de la quantité adsorbée a_d en fonction du logarithme de la quantité restée en solution (H_2SO_4 0,5 N) à l'équilibre, a_s (courbe I). On voit qu'on obtient une droite, ce qui signifie que l'adsorption de Pu^{IV} en solution sulfurique sur le verre obéit à l'isotherme de Freundlich :

$$a_d = k a_s^{\,1/n}$$

avec $1/n = 0{,}87$.

Cette isotherme n'est pas valable pour l'adsorption, dans les conditions décrites, sur le platine, mais si on porte dans ce cas le rapport $\frac{a_s}{a_d}$ en fonction de a_s on obtient une droite (fig. 3, II). On a donc ici pour le domaine de concentration examiné un isotherme de Langmuir :

$$a_d = \frac{a_m b a_s}{1 + b a_s}$$

qu'on peut écrire sous la forme

$$\frac{a_s}{a_d} = \frac{1}{a_m b} + \frac{a_s}{a_m}$$

Dans ces équations b et a_m sont des constantes, a_m correspondant au remplissage d'une couche monomoléculaire ou monoatomique. D'après la pente de la droite 3, II on calcule $a_m = 3{,}5.10^{12}$ atomes/cm², valeur très voisine de celle qui correspond au palier de la courbe (fig. 2) exprimant la variation de a_d avec a_s ($3{,}15.10^{12}$). Elle est cependant très différente de la valeur qu'on calcule pour le remplissage du plutonium d'après l'aire géométrique. En prenant pour le rayon ionique de Pu^{4+}, $r = 0{,}9$ Å, on obtient $a_m = 1{,}1.10^{16}$ ions/cm². Cette contradiction n'a rien d'étonnant, puisque nous sommes dans ces expériences en présence d'une adsorption mixte, ions H^+ et Pu^{IV}, les premiers étant en grand excès et couvrant, au pH choisi, pratiquement toute la surface. On devrait alors utiliser l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'un mélange binaire :

$$a_d' = \frac{a_m' b' a_s'}{1 + b' a_s' + b'' a_s''}$$

où b' et a_s' se rapportent au composant considéré (Pu^{IV}) et $b'' a_s''$ au deuxième composant (H^+). Ceci supposerait que l'adsorption des ions H^+ obéit aussi à l'isotherme de Langmuir et qu'on connaisse les constantes b'' et a_s'' pour ces ions. Comme ce n'est pas le cas, nous pouvons considérer la vérification de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du plutonium seulement comme un résultat purement empirique, du moins au stade actuel de nos recherches.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au Service du Plutonium du Commissariat à l'Énergie Atomique au Fort de Chatillon. Nous remercions Monsieur le Haut Commissaire du C.E.A. pour l'autorisation d'effectuer ces recherches, M. Regnaut, Chef du Service, et M. Corpel pour l'hospitalité et les moyens qu'ils ont mis à notre disposition.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. L. King. — *Rapport américain* MDDC-393, 1946.
(2) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1932, **29**, 453.

N° 39. — SUR L'INFLUENCE D'UN RECUIT DANS LA VAPEUR D'IODE SUR LE SPECTRE DE RÉFLEXION γ-AgI

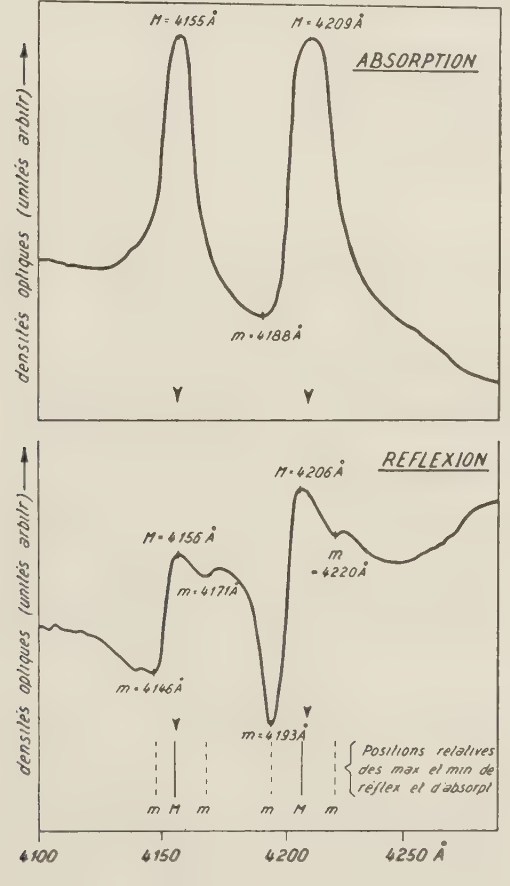
par S. NIKITINE et G. PERNY.

[*Institut de Physique de l'Université de Strasbourg et École Supérieure de Chimie de Mulhouse.*]

(Manuscrit reçu le 13.5.58.*)*

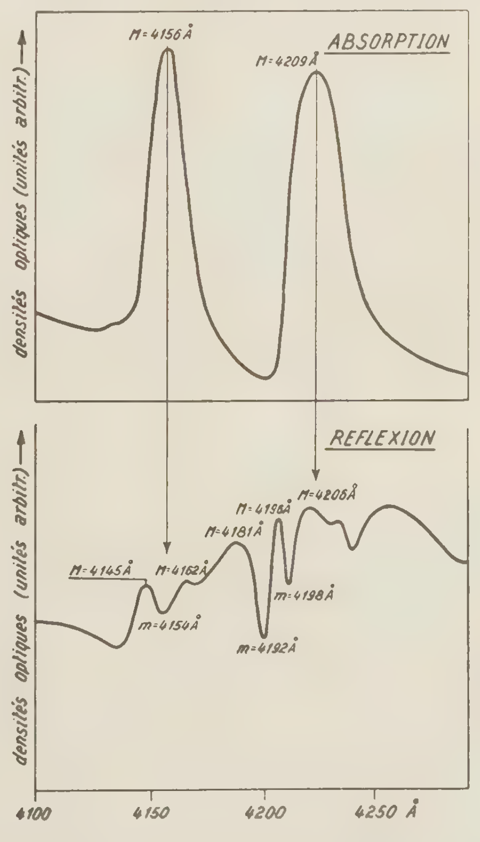
Au cours de nos recherches sur les spectres d'absorption de lames minces de γ-AgI, nous avons pu observer que ce spectre se composait aux basses températures de plusieurs bandes et raies d'absorption.

Les lames de AgI ont été préparées par synthèse en phase gazeuse (1) sur un support de verre chauffé à 80 °C. Avec de telles lames, on observe une première bande B_1 à $\lambda = 4\,210$ Å, une deuxième bande B_2 à $\lambda = 4\,153$ Å et une série de raies faibles formant une série hydrogénoïde convergeant vers B_2(2). La bande B_2 coïncide ainsi avec la limite du spectre continu et peut être attribuée à l'absorption fondamentale du cristal. La bande B_1 recouvre peut-être la première raie de la série, mais elle est d'une nature très différente étant beaucoup plus intense et large que les raies de la série. Certains auteurs ont suggéré de l'attribuer à de l'argent en excès (3).



SPECTRES D'ABSORPTION ET DE REFLEXION DE γ-AgI A 77°K (Couches recuites dans le vide)

Fig. 1.



SPECTRES D'ABSORPTION ET DE REFLEXION DE γ-AgI A 77°K. (Couches recuites dans la vapeur d'iode)

Fig. 2.

Il nous a paru important de nous rendre compte jusqu'à quel point cette hypothèse était justifiée. A cet effet, nous avons préparé deux lames minces identiques. Les deux lames ont été recuites ensuite pendant 1 h à 80 °C, mais l'une dans le vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, l'autre dans la vapeur d'iode.

Immédiatement après ce traitement, nous avons étudié les spectres d'absorption et de réflexion des deux lames. Nous avons trouvé que les spectres d'absorption des deux lames sont restés les mêmes qu'avant le traitement et identiques pour les deux lames.

Par contre, le spectre de réflexion de la lame recuite dans l'iode présente plusieurs maxima et minima nouveaux que nous n'avons pas observés, ni avant le traitement, ni avec la lame recuite dans le vide. Les figures 1 et 2 représentent les spectres d'absorption et de réflexion avant et après le recuit dans l'iode (les raies faibles de la série hydrogénoïde ne ressortent pas sur ces spectres d'absorption).

Il semble possible de tirer les conclusions suivantes de cette expérience :

a) Si la bande B_1 était due à de l'argent excédentaire, le recuit dans l'iode aurait fortement ou complètement réduit cet argent et par conséquent la bande B_1 aurait dû être affaiblie ou disparaître complètement. Ceci n'étant pas le cas, il est probable que la bande B_1 n'est pas due à l'argent excédentaire, mais appartient au réseau de AgI. Cette bande n'est à fortiori pas due à de l'iode excédentaire, car le recuit dans le vide ou dans l'iode aurait dû l'affaiblir ou la renforcer, ce qui n'est pas observé non plus.

b) La modification du spectre de réflexion de la lame recuite dans l'iode prouve que le cristal a été effectivement influencé par l'iode. Généralement, les accidents aussi marqués dans le spectre de réflexion correspondent également à des accidents dans le spectre d'absorption, si la composition de la substance est uniforme en profondeur ([4]). Le fait que cette modification du spectre de réflexion n'est pas retrouvée dans le spectre d'absorption prouve que le cristal n'a été influencé que dans une couche superficielle de petite épaisseur. L'épaisseur de cette couche doit être suffisante pour modifier la réflexion, mais trop faible pour influencer l'absorption.

Il semble donc en résulter que le spectre de réflexion de la lame recuite dans l'iode permet de déceler l'existence d'une couche de faible épaisseur à la surface de la lame, ayant des propriétés différentes de celles de la surface de la lame non iodurée. Cette couche pourrait être constituée par un fort excès d'iode ou même de l'iode adsorbé.

Ainsi, l'étude du spectre de réflexion semble permettre l'étude de l'état des surfaces et de leur modification par adsorption superficielle ou attaque plus profonde.

Les résultats décrits plus hauts sont préliminaires. Des études plus approfondies sont poursuivies dans nos laboratoires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Perny. — *Thèse*, à paraître.
(2) G. Perny et S. Nikitine. — *C.R.*, 244, 1957, p. 878.
(3) Mendakoff et Chalimova. — *Dokl. Acad. Nauk.*, 1952, 82, (4), 575.
(4) S. Nikitine et R. Reiss. — *C.R.*, 1956, 242, p. 238.

N° 40. — DÉTERMINATION DU FACTEUR DE RAYLEIGH DU BENZENE

par BERNARD CHOLLOT et GUY MORLOT.

[*Faculté des Sciences de Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le* 11.3.58.)

SOMMAIRE

La mesure du facteur de RAYLEIGH du benzène, à l'aide d'un montage permettant la comparaison directe des flux incidents et diffusants, nous a fourni les résultats suivants à 20° C :

$\lambda = 4\,358$ Å $\quad R_B = (47 \pm 5).10^{-6}$
$\lambda = 5\,460$ Å $\quad R_B = (14{,}9 \pm 1{,}5).10^{-6}$
$\lambda = 5\,780$ Å $\quad R_B = (11{,}8 \pm 1{,}2).10^{-6}$

Introduction.

De multiples mesures du facteur de RAYLEIGH du benzène R_B ont été faites à la suite du travail de CARR et ZIMM (1) qui ont obtenu une valeur

$$R_B = 48{,}5.10^{-6} \text{ pour } \lambda = 4\,358 \text{ Å à } 25\ °\text{C.},$$

alors que la valeur admise antérieurement se situait au voisinage de 30.10^{-6} L'examen critique des résultats obtenus par divers expérimentateurs a même été l'objet de plusieurs articles dans ce journal (2, 3).

Il nous a cependant paru nécessaire d'essayer d'effectuer de nouveau cette mesure. En effet, si la « valeur forte » permet la détermination correcte des masses moléculaires, l'étude de la diffusion de la lumière par le quartz semble en faveur de la valeur faible (4).

Rappel de la définition du facteur de Rayleigh.

Isolons dans un fluide un parallélépipède ABCD, A'B'C'D'. Soit Φ_0 le flux incident de lumière naturelle qui tombe sur la surface ACC'A', de valeur S. L'éclairement de cette surface est

$$E = \frac{\Phi_0}{S}$$

Le flux Φ diffusé à angle droit par ce parallélépipède est lié à l'intensité I de la lumière diffusée par un cm³ de fluide par la relation $\Phi = I.S.AB.d\Omega$ où $d\Omega$ est l'angle solide caractérisant le faisceau diffusé.

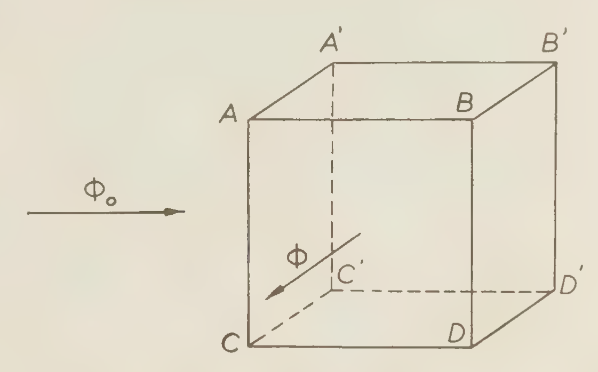


Fig. 1. — Volume diffusant.

Par définition, le facteur de RAYLEIGH du fluide est :

$$R = \frac{I}{E} = \frac{\Phi}{\Phi_o . AB . d\Omega}$$

Principe de la méthode utilisée.

Les expérimentateurs sont pour la plupart passés par l'intermédiaire d'un écran diffusant pour mesurer le rapport Φ/Φ_0, dont la valeur est trop faible pour être mesurée directement. Il nous a semblé que cette opération pouvait compter de nombreuses causes d'erreur. Nous avons donc essayé de mesurer le rapport Φ/Φ_0 en atténuant le faisceau incident à l'aide d'écrans absorbants de facteur de transmission connu.

Montage.

La figure 2 indique le schéma du premier montage que nous avons réalisé (5). Selon qu'on escamote ou non le prisme C_4 la cellule C reçoit le faisceau diffusé ou le faisceau direct atténué. Le montage est aussi

symétrique que possible. En fait, il a été nécessaire d'effectuer une légère correction de dissymétrie.

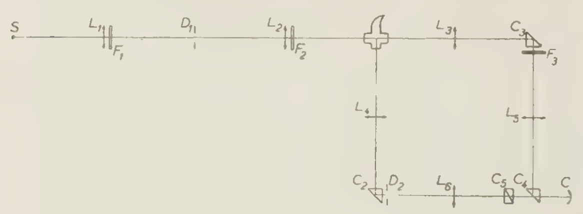


Fig. 2.

S lampe Osram HBO5OO. $L_1L_2L_3L_4L_5L_6$ lentilles de 20 cm de distance focale. D_1 diaphragme rectangulaire. D_2 diaphragme rectangulaire. $C_2C_3C_4$ prismes à réflexion totale. C_5 association de deux prismes à réflexion totale.
C cellule photo électrique.
F_1 — verre anticalorique.
F_2 — filtre interférentiel.
F_3 — filtres d'atténuation.
Schéma du premier montage utilisé pour déterminer le facteur de Rayleigh du Benzène.

Nous avons par la suite réalisé un second montage plus simple, représenté (fig. 3), à l'aide duquel nous avons effectué un plus grand nombre de mesures.

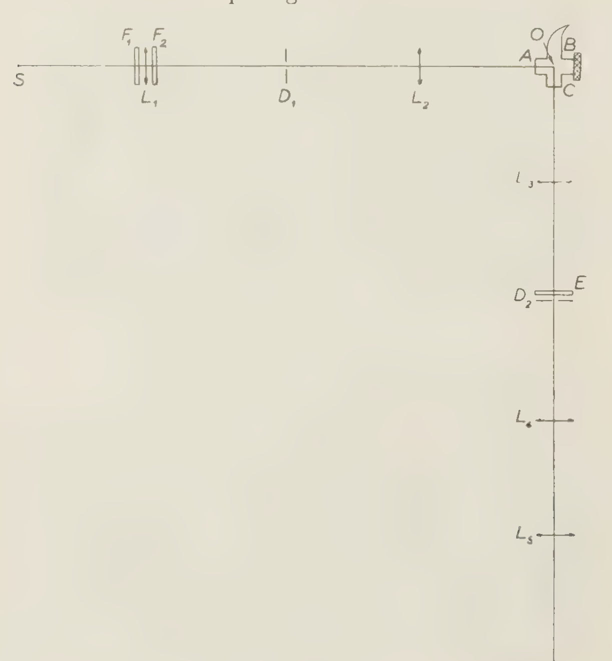


Fig. 3.

S-Lampe Osram HBO5OO. $L_1L_2L_3L_4L_5$ - doublets achromatiques de 10 cm de distance focale.
D_1-diaphragme rectangulaire.
D_2-diaphragme rectangulaire.
C-cellule photo électrique.
E-cuve contenant les écrans plongés dans le benzène.
Schéma du second montage utilisé pour déterminer le facteur de Rayleigh du benzène.

Ce sont les mesures effectuées à l'aide du second montage que nous nous proposons de décrire en détail.

L'image d'une source S est projetée dans la cuve de benzène, et le faisceau diffusé à angle droit est reçu par une cellule à multiplicateurs d'électrons C.

Il est possible de substituer à la cuve de benzène un prisme à réflexion totale et d'atténuer le faisceau réfléchi à l'aide d'écrans absorbants.

Soit t le coefficient de transmission de ces écrans, a le rapport entre les coefficients de transmission du prisme et de la cellule de benzène dans leurs conditions d'emploi.

Il est immédiat de constater que si d_0 et d représentent respectivement les réponses de la cellule au faisceau direct renvoyé par le prisme et affaibli par les écrans, et du faisceau diffusé

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = t \cdot \frac{d}{d_0} \cdot a$$

Détails expérimentaux relatifs au second montage :

La source utilisée est une lampe Osram à vapeur de mercure type H. B. O. 500. Elle est alimentée sous tension constante et possède une stabilité parfaite au cours d'une heure de fonctionnement.

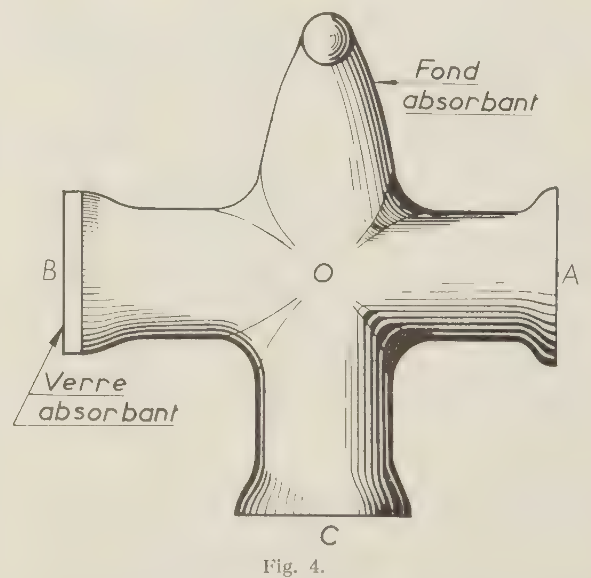


Fig. 4.

Un filtre anticalorique F est placé en avant de la lentille de projection L_1. En arrière de cette lentille de diamètre utile 3 cm, peut être placé un filtre interférentiel. Nous avons utilisé des filtres Balzers, type Filtraflex B-20 de bande passante 6 à 8 mμ, permettant d'isoler les raies 5 780-5 460 et 4 358 Å du mercure.

Le diaphragme D_1 est rectangulaire; sa largeur et sa hauteur sont égale à 2 et 4 mm.

La forme de la cuve de benzène est indiquée (fig. 4). Un verre absorbant est collé sur la face B. Cette cellule est construite de manière à ce que les chemins AOC et AOB soient égaux.

Le benzène qu'elle contient est du benzène Prolabo. R. P. desséché par chauffage prolongé sur du sodium et plusieurs fois distillé sous vide. Nous avons vérifié que ce benzène fournit bien un facteur de dépolarisation correct.

L'ouverture du faisceau diffusé est limitée par la largeur utile de la lentille L_3 (2,02 cm). Le diaphragme de champ de ce faisceau est placé en D_2, au point image de O à travers la lentille L_3. Ce diaphragme est rectangulaire et sa hauteur est nettement plus grande que celle du diaphragme D_1 (8 mm). La figure 5 représente l'image de D_2 à travers L_3 et montre comment ce diaphragme délimite le faisceau diffusant examiné.

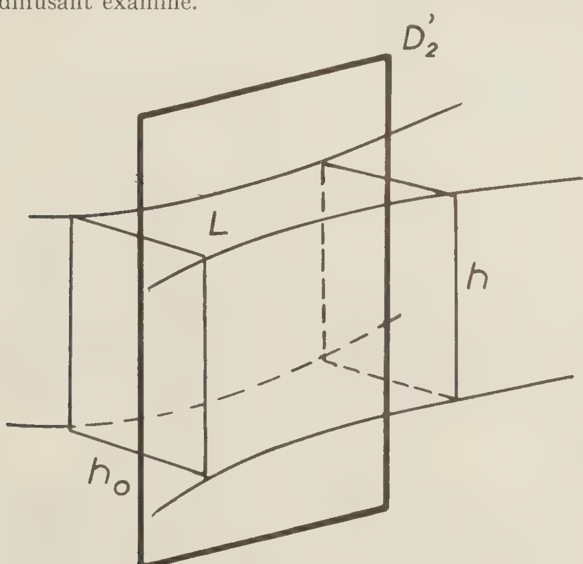


Fig. 5.
Image D'_2 de D_2 par retour inverse de la lumière.

L'image de D_2 à travers L_4 se forme en L_5 et L_5 projette en C l'image de L_4.

La cellule utilisée est une cellule Lallemand à 20 étages; le courant qu'elle débite est mesuré à l'aide d'un galvanomètre Sefram dont la sensibilité est $0{,}6.10^{-10}$ ampères à 1 mètre auquel est adjoint un suiveur de spot.

En avant de D_2 se trouve une cuve à faces parallèles. Elle est remplie de benzène quand le faisceau diffusé tombe sur la cellule. Lorsque le faisceau incident est renvoyé par le prisme, elle contient en outre 9 écrans Schott (n° NG 5) dont le facteur de transmission est pour chacun de l'ordre de 0,1 et d'épaisseur de 1 mm. Nous avons vérifié que, dans de telles conditions expérimentales, le facteur de transmission de deux filtres consécutifs est bien égal au produit des facteurs de transmission de chacun de ces deux filtres. Nous avons également constaté que le facteur de transmission de chaque filtre (dont la position est cependant bien déterminée dans les mesures qui suivent) ne varie pratiquement pas avec la portion de filtre éclairée, contrairement à l'opinion assez répandue selon laquelle les filtres absorbants manquent d'homogénéité.

Le nombre et le coefficient d'absorption de ces écrans ont été choisis de manière à réduire au minimum le nombre de mesures, tout en restant au voisinage des conditions qui doivent être réalisées pour que la précision avec laquelle le coefficient d'absorption total est déterminé soit maximum.

Le prisme à réflexion totale que nous avons utilisé ayant des dimensions trop faibles, nous avons collé sur deux de ses faces des tubes contenant du benzène, de manière à ce que la forme géométrique du faisceau

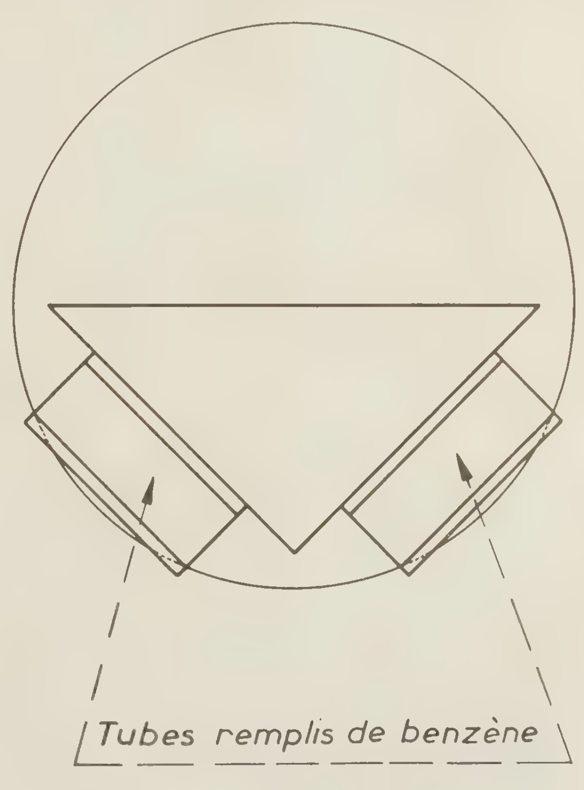


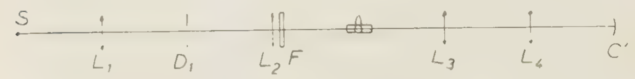
Fig. 6.

incident ne soit pas modifiée lorsqu'on substitue le prisme à la cellule, et que le chemin optique AOC soit le même dans les deux cas.

Enfin les précautions nécessaires ont été prises afin d'éliminer toute lumière parasite.

Mesures photométriques effectuées dans le second montage.

1. — *Détermination de a* : La cuve de benzène et le prisme sont successivement placés sur la plateforme d'un goniomètre et le faisceau qui les traverse est reçu sur une cellule à vide C'. La figure 7 précise les deux opérations qui ont été réalisées.



S lampe Osram. $L_1L_2L_3L_4$ lentilles de 5 cm. de distance focale.
F écran absorbant,
C cellule à vide.
Transmission par la cellule de benzène.

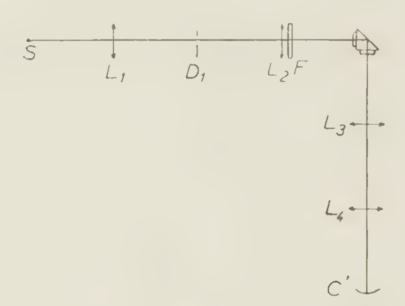


Fig. 7.
Réflexion par le prisme à réflexion totale.

Nous avons trouvé :

$$a = 0,93 \pm 0,01$$

2. *Détermination de t* : La détermination du facteur de transmission des filtres atténuateurs s'effectue en escamotant successivement chacun des 9 filtres et en comparant le facteur de transmission des 8 filtres qui restent au facteur de transmission total.

Au cours de chaque opération, il est nécessaire de faire le rapport entre deux déviations du galvanomètre dont l'ordre de grandeur est de 2 et 20 cm. L'excellente qualité de la cellule utilisée nous a permis de ne pas dépasser, dans le cas le plus défavorable, une erreur relative de 5 %.

Les résultats obtenus pour *t* sont indiqués dans la première ligne du tableau I. Ces résultats sont la moyenne de 9 séries de mesures pour λ = 4 358 Å, six séries de mesures pour les deux autres radiations.

3. *Détermination de* $\frac{d}{d_0}$: Le rapport des réponses de la cellule du flux diffusé au flux direct atténué est indiqué dans la deuxième ligne du tableau 1. Il résulte de 9 séries de mesures pour λ = 4 358 Å, et de 7 séries de mesures pour les deux autres radiations.

Nous noterons que par suite du montage utilisé, la surface éclairée de la photocathode est la même dans les deux cas. Nous avons par ailleurs pu vérifier, en déplaçant la cellule, que la réponse est dans de larges limites, indépendante, pour un flux donné, de sa surface éclairée.

Mesures géométriques effectuées dans le second montage.

Il convient de déterminer la largeur AB du volume diffusant (fig. 5) et l'angle solide sous lequel le flux diffusé est émis.

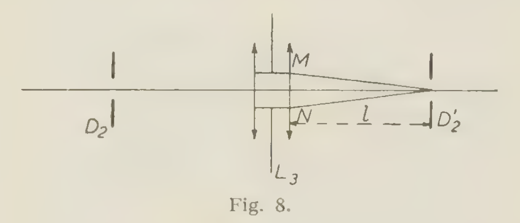


Fig. 8.

Nous avons éclairé le diaphragme D_2 à l'aide d'un large faisceau, et formé dans l'air son image D'_2 à travers L_3 (fig. 8). Cette image a été recueillie sur une plaque photographique et sa largeur a été mesurée au comparateur. Nous avons obtenu :

$$AB = 0,215 \pm 0,001 \text{ cm}$$

La lentille L_3 est en réalité un doublet symétrique dont l'ouverture est déterminée par un diaphragme situé en son milieu. Nous avons déterminé la surface S de la trace MN de ce diaphragme sur la face de sortie de l'une des lentilles de ce doublet au comparateur, et la distance *l* de cette face au plan D'_2. Nous avons obtenu :

$$S = (3,20 \pm 0,01) \text{ cm}^2$$
$$l = (19,650 \pm 0,025) \text{ cm}$$

L'angle solide recherché est fourni par l'expression :

$$d\Omega = \frac{S}{n^2 \cdot l^2}$$

où *n* est l'indice du benzène. Cette expression tient compte de la correction d'indice (2, 25). Finalement :

$$d\Omega = 0,0368 \pm 0,0004 \text{ stéradian}$$

Résultats obtenus.

Les valeurs du facteur Rayleigh du benzène sont sur la dernière ligne du tableau I.

TABLEAU I

Facteurs de Rayleigh du benzène obtenus à l'aide du second montage.

Longueur d'onde de la lumière incidente en Å	4358	5460	5780
a	0,93 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,93 ± 0,01
$t.10^{-8}$	1,80 ± 0,1	8,27 ± 0,22	4,84 ± 0,16
d/d_0	2,22 ± 0,04	0,153 ± 0,002	0,208 ± 0,05
AB		0,215 ± 0,001	
$d\Omega$		0,0368 ± 0,0004	
$R_B.10^{+6}$	47 ± 5	14,9 ± 1,5	11,8 ± 1,2

TABLEAU II

Facteurs de Rayleigh du benzène obtenus à l'aide du premier montage.

Longueur d'onde de la lumière incidente en Å	4 358	5460	5780
$R_B.10^{+6}$	44,4	15,1	11,9

A l'aide du premier montage que nous avons réalisé, nous avons effectué 3 séries de mesures; leur moyenne est indiquée dans le tableau II :

Le nombre de mesures est trop faible pour qu'une précision puisse être indiquée. Néanmoins, son évaluation montre qu'elle est bien de l'ordre de grandeur de celle qu'on peut déduire du tableau I.

Conclusion.

La mesure du facteur de Rayleigh du benzène nous a conduit aux résultats suivants à 20 °C :

$\lambda = 4358$ Å $\quad R_B = (47 \pm 5\ ).10^{-6}$

$\lambda = 5460$ Å $\quad R_B = (14,9 \pm 1,5).10^{-6}$

$\lambda = 5780$ Å $\quad R_B = (11,8 \pm 1,2).10^{-6}$

Ce travail a été effectué au Centre d'Études Cristallographiques de la Faculté des Sciences de Nancy. Nous remercions Mademoiselle Taurel chargée de recherches au C.N.R.S., de l'avoir dirigé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1616.
(2) A. Rousset et R. Lochet. — *J. Chem. Phys.*, 1954, 51, 13.
(3) S. Guinand et J. Tonnelat. — *J. Chem. Phys.*, 1954, 51, 539.
(4) J. Chapelle et L. Taurel. — *J. chem. Phys.*, 1955, 52, 307.
(5) G. Morlot. — Diplôme, Nancy 1957.

N° 41. — MESURES DE LA MASSE MOLECULAIRE DE POLYMERES IONISABLES PAR LA TECHNIQUE DES PRESSIONS SUPERFICIELLES

Mlles S. BOYER et A. RONDEAU et MM. J. GUASTALLA * et J. POURADIER

[*Communication n°* 1954-V *des Laboratoires de Recherches de la Société Kodak-Pathé.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.5.58.)

SOMMAIRE

La masse moléculaire de certains polymères ionisables est difficilement atteinte par les méthodes classiques. En vue d'appliquer la technique des couches superficielles gazeuses à des polymères portant des chaînons acide acrylique ou méthacrylique, on a recherché les conditions d'étalement optimum. On a envisagé successivement :

— l'influence de l'ionisation,
— l'influence du solvant d'étalement,
— l'influence de la force ionique du support d'étalement,
— l'influence de sels lyotropes dans les solutions d'étalement et dans le support.

Les mesures effectuées sur support basique paraissent donner une valeur par excès, celles effectuées à partir de solutions acétoniques conduisent à des valeurs voisines de la vraie valeur mais par défaut. La véritable masse moléculaire semble obtenue sur support acide saturé en urée.

Plusieurs expérimentateurs ont montré que la masse moléculaire d'une substance peut être déterminée, d'après la pression superficielle qu'elle produit par étalement en un film gazeux, sur de l'eau ou une solution aqueuse d'un sel minéral. Cette technique a principalement été utilisée pour étudier des macromolécules ne portant aucun groupe ionisable [chlorure de polyvinyle (1), acétate de cellulose (2,3,4), caoutchouc (5)...] ou quelques groupes ionisables seulement [protéines (2,6,7,8,9,10)].

Dans la plupart des cas, les propriétés des couches moléculaires sont indépendantes du pH du support : la masse moléculaire peut être déterminée à n'importe quel pH, à condition de ne pas altérer la substance étalée. Le comportement des polymères possédant de nombreux groupes ionisables est plus complexe. H. Hotta (11, 12) et A. Clavier (13) ont observé avec le pH du support, une variation de la pression superficielle exercée par des films de polymères ayant un grand nombre de groupes acides. La pression augmente brusquement lorsque le pH du support passe de 4 à 6 et est relativement indépendante du pH de part et d'autre de cet intervalle (fig. 1). Les polymères portant des chaînons aminés ont le comportement inverse : étalés en un film

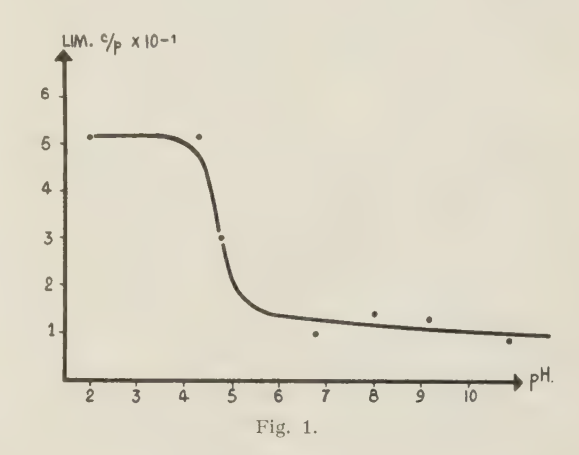


Fig. 1.

gazeux, ils développent une pression superficielle plus élevée sur support acide que sur support basique (fig. 2).

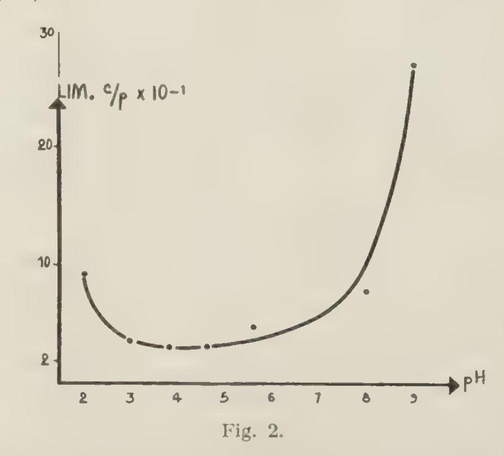


Fig. 2.

Si l'on calcule la masse moléculaire d'après ces pressions superficielles, on obtient deux valeurs très

* Laboratoire de Chimie Physique du Centre National de la Recherche Scientifique, 11, rue Pierre-Curie, Paris.

différentes suivant que l'on considère les mesures sur support acide ou sur support alcalin.

Pour les polymères acides, les seuls envisagés dans le présent travail, la masse moléculaire mesurée sur support acide est toujours supérieure à celle mesurée sur support basique. Pour des copolymères acide acrylique-acrylonitrile, le rapport de ces valeurs est généralement compris entre 1,5 et 5 mais il peut dépasser 10 dans certains cas [13].

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce comportement :

a) Sur support neutre ou basique, les groupes carboxyles sont ionisés et leur charge est neutralisée par des ions accompagnateurs qui sont au voisinage du film superficiel. Certains de ces ions sont peut-être suffisamment libres par rapport aux molécules du film pour agir comme unités cinétiques superficielles indépendantes et augmenter la pression superficielle. Cet effet serait négligeable dans le cas des protéines, en raison, d'une part du petit nombre de groupes ionisables portés par une molécule protéique, d'autre part du caractère amphotère des protéines. Suivant cette hypothèse, ce seraient les mesures effectuées sur support acide qui conduiraient à la vraie valeur de la masse moléculaire.

b) Les substances étudiées ont tendance à précipiter en milieu acide lorsque les groupes carboxyles ne sont pas ionisés et les valeurs élevées obtenues sur support acide peuvent être la conséquence d'agglomérats dûs à des liaisons intermoléculaires.

Dans ces conditions, la véritable masse moléculaire serait celle mesurée sur support neutre ou basique. Mais il ne faut pas négliger le fait que le produit étalé peut se dissoudre partiellement dans un support basique, ce qui entraînerait des valeurs par excès des masses moléculaires.

Désirant utiliser la technique des pressions superficielles pour déterminer la masse moléculaire de copolymères portant des groupes acides, il était nécessaire de préciser l'origine des variations de pression avec le pH du support et les caractéristiques du milieu sur lequel doit être effectué l'étalement.

Plan de l'étude.

Pour étudier l'influence de l'ionisation, nous avons été amenés à déterminer parallèlement les masses moléculaires de polymères ionisables et non ionisables possédant le même degré de polymérisation, la même répartition des masses moléculaires, le même enchaînement et le même degré de ramification. Ces polymères qui ne diffèrent entre eux que par la nature des fonctions latérales portées par la chaîne ont été appelés isopolymères [14].

Deux exemples sont représentés dans le tableau I.

TABLEAU I

Forme acide

$$\left[-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}-\right]_n$$

$$\left[CH_2-\underset{\substack{|\\ CN}}{CH}-\right]_n\left[-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}\right]_m$$

Forme ester

$$\left[-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{CH}-\right]_n$$

$$\left[CH_2-\underset{\substack{|\\ CN}}{CH}-\right]_n\left[-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{CH}\right]_m$$

Les fonctions acides ionisables sont remplacées par des fonctions esters non ionisables.

Ces isopolymères ont été étalés sur les mêmes supports et les isothermes de compression ont été tracés. A partir de ces isothermes, on a calculé la masse moléculaire en utilisant la technique décrite par J. GUASTALLA [6].

Les expériences antérieures, dont les résultats ont été confirmés au cours de cette étude, ont prouvé que la technique des couches monomoléculaires gazeuses superficielles est applicable aux substances macromoléculaires non ionisables.

Les masses moléculaires obtenues pour les polymères sous leur forme ester étant toujours inférieures aux masses moléculaires des polymères acides, nous avons envisagé successivement :

— l'influence du solvant d'étalement,
— l'influence de la force ionique du support,
— l'influence de produits lyotropes dans les solutions d'étalement et dans le support.

Technique opératoire.

Les mesures ont été effectuées avec le micromanomètre superficiel à fil tendu de J. GUASTALLA [15, 16].

Les supports d'étalement obtenus par dissolution, dans l'eau distillée, de différents sels (tableau II) étaient purifiés par moussage avant d'être utilisés.

TABLEAU II

pH	Composition en molarité			
2	ClH	0,01		
3	ClH	0,001	— ClK	0,01
4	CH_3CO_2H	0,164	— CH_3CO_2Na	0,036
5,6	PO_4H_2K	0,021	— PO_4HNa_2	0,001
6,8	PO_4H_2K	0,011	— PO_4HNa_2	0,011
8	PO_4H_2K	0,001	— PO_4HNa_2	0,021
9,2	$B_4O_7Na_2$	0,017		

Sauf indication contraire, les polymères contenant des fonctions acides étaient étalés en déposant une quantité connue d'une solution de leur sel de sodium (pH 8-9). Pour les polymères non ionisables, on a utilisé des solutions dans un solvant organique (acétone, chloroforme ou benzène).

Préparation des isopolymères.

Les polymères portant des fonctions acides étalés sur support basique se dissolvent spontanément s'ils ne renferment pas un certain nombre de groupements hydrophobes qui diminuent leur solubilité dans l'eau.

Pour obtenir cette insolubilité, nous avons généralement introduit dans les copolymères étudiés des fonctions nitriles ou esters. Dans certains cas, la proportion de groupements hydrophobes étant trop faible, les étalements furent impossibles sur support basique.

Trois procédés ont été successivement utilisés pour préparer des couples d'isopolymères (acide et ester). Rappelons que les isopolymères sont des polymères ou des copolymères semblables, différant uniquement par la nature de certaines fonctions portées par la chaîne macromoléculaire.

1° Dans les premiers essais, nous avons préparé des copolymères esters et tenté d'obtenir les copolymères acides correspondants par saponification. Des copolymères acrylonitrile-acrylate de méthyle ont été saponifiés par une solution d'acide chlorhydrique 2 M, à ébullition pendant 24 heures. Ce procédé a dû être abandonné car la saponification était accompagnée d'une altération des groupements nitriles et probablement de coupures de la chaîne macromoléculaire.

2° Nous avons ensuite essayé la technique inverse : préparation de copolymères portant des groupes acides et estérification ultérieure. L'estérification était obtenue par action du diazométhane dans le benzène suivant la technique utilisée par A. Katchalsky et H. Eisenberg [17] pour l'acide polyacrylique. Alors que ces auteurs obtiennent une solution en fin d'estérification, nous avons dû opérer en phase hétérogène, le copolymère étudié gonflant après estérification mais ne se dissolvant pas dans le benzène. Dans ces conditions, il est très difficile d'atteindre tous les groupes acides et les produits obtenus étaient probablement incomplètement estérifiés.

3° La troisième technique, la plus sûre, consiste à construire préalablement un squelette de la macromolécule et à fixer sur ce squelette les substitutions désirées par une réaction qui n'altère pas la chaîne. On obtient ainsi des polymères comparables ayant le même degré de polymérisation, de ramification et dont les seules différences résident dans les groupements latéraux. Le monomère de base, servant à la préparation du polymère, doit posséder une fonction très réactive. Ce résultat a été obtenu avec les chlorures d'acrylyle et de méthacrylyle [14]. En les polymérisant ou copolymérisant avec d'autres monomères en milieu anhydre, on obtient des polymères portant des fonctions chlorures d'acide qui, en présence d'eau, d'alcool ou d'amine, donnent des fonctions acides, esters ou amides.

Composition des polymères étudiés.

Les polymères étudiés sont, soit des dérivés acryliques (isopolymères ou copolymères), soit des dérivés méthacryliques. Leur formule et leur composition ramenée à 100 chaînons sont indiqués ci-dessous (tableau III).

TABLEAU III

	n	m	p
Acryliques			
Isopolymères			
321 A	27	24	49
321 E	44		56
336 E	39		61
337 E	83		17
414 A		100	
414 E	100		
423 A		100	
423 E	100		
425 A		100	
425 E	100		
427 A	49	51	
427 E	100		
Copolymères			
363	81	19	
365	27	73	
366	72	28	
Méthacrylique			
Copolymère			
401		39	61

Le nombre m' de chaînons « acrylate de sodium » dans 100 g de polymère a été obtenu par dosage potentiométrique des fonctions acides [13]; le nombre p' de chaînons « acrylonitrile » est déterminé par dosage Kjeldahl de l'azote. Le nombre n' de chaînons « acrylate de méthyle » par différence, suivant la formule :

$$n' = \frac{100 - (94m' + 53p')}{86}$$

Les nombres n, m et p ont été déduits de ces

valeurs par le calcul suivant :

$$m = \frac{100\, m'}{m' + n' + p'}$$

$$n = \frac{100\, n'}{m' + n' + p'}$$

$$p = \frac{100\, p'}{m' + n' + p'}$$

Acryliques

$$\left[\begin{matrix}CH_2 - CH \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ COOCH_3\end{matrix}\right]_n \left[\begin{matrix}CH_2 - CH \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ COONa\end{matrix}\right]_m \left[\begin{matrix}CH_2 - CH \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ CN\end{matrix}\right]_p$$

Méthacryliques

$$\left[\begin{matrix} & CH_3 \\ & | \\ CH_2 - & C \\ & | \\ & COONa\end{matrix}\right]_m \left[\begin{matrix} & CH_3 \\ & | \\ CH_2 - & C \\ & | \\ & CN\end{matrix}\right]_p$$

Résultats expérimentaux.

Les mesures effectuées donnent des résultats reproductibles quelles que soient les concentrations des solutions d'étalement (fig. 3 et fig. 4). La figure 4 montre les erreurs maxima que l'on peut commettre par extrapolation de c/p à concentration nulle.

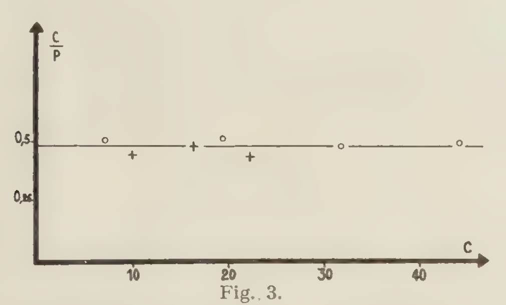


Fig. 3.

C est exprimée en 10^{-3} mg/m², p en mdynes/cm;
Solutions du 363 A + + + à 55 mg/l.
○ ○ ○ à 110 mg/ l.
Support à pH 2, urée 10 M.

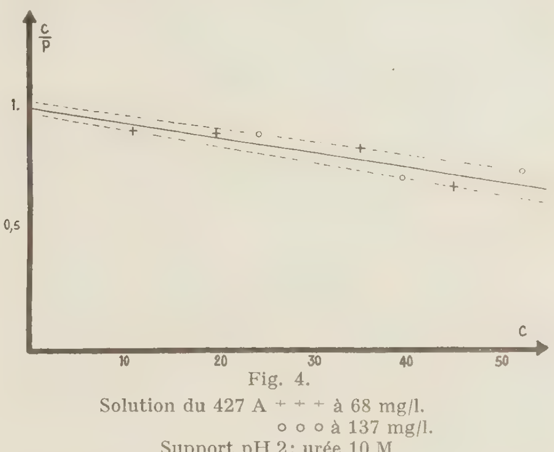


Fig. 4.

Solution du 427 A + + + à 68 mg/l.
○ ○ ○ à 137 mg/l.
Support pH 2; urée 10 M.

1° *Polymères non ionisables.*

Des polymères non ionisables ont été étalés sur des supports de différents pH. Leurs masses moléculaires en nombre sont indiquées dans le tableau IV.

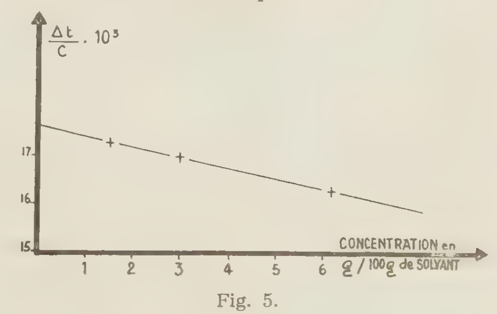


Fig. 5.

Aux erreurs expérimentales près, les valeurs obtenues sont indépendantes des caractéristiques du support sur lequel est effectuée la mesure. Toutefois les résultats différents correspondant aux solutions benzénique et acétonique du 425 E mettent en évidence une influence certaine du solvant d'étalement.

TABLEAU IV

Référence du copolymère	Solvant d'étalement	pH du support sur lequel est effectué l'étalement					
		2,0	4,0	5,6	6,8	8,0	9,1
321 E	Acétone	14 500	13 300	14 500	12 600	11 800	9 400
321 E	Chloroforme	13 600	14 100	11 000		11 800	12 500
336 E	Acétone	17 000					18 000
337 E	Acétone	11 400					11 700
414 E	Acétone	2 800					3 000
423 E	Acétone	2 800					2 800
425 E	Acétone	2 000					1 900
425 E	Benzène	2 800					2 600
427 E	Benzène	2 300					2 300

La masse moléculaire du 427 E a également été déterminée par cryométrie dans le dioxane. L'extrapolation des résultats (fig. 5) conduit à la valeur 2 600 en accord très satisfaisant avec la valeur 2 300 trouvée par pression superficielle.

Cet accord entre les masses moléculaires déterminées par pression superficielle et par des méthodes plus classiques, prouve la validité de la technique des couches superficielles gazeuses. Cet accord avait déjà été signalé (2).

2o *Polymères ionisables.*

Les résultats obtenus avec ces copolymères sont indiqués en fonction du pH du support, dans le tableau V. Nous avons reporté, pour faciliter la comparaison, la masse moléculaire de l'isopolymère ester correspondant: pour ces derniers, est indiquée la moyenne des valeurs obtenues.

La comparaison des masses moléculaires des isopolymères acide et ester correspondants est valable car nous avons considéré pour les polymères acides, le sel de sodium et pour les esters le dérivé méthylé. Les masses des chaînons acrylate de sodium et acrylate de méthyle étant voisines, nous n'avons pas jugé nécessaire d'alourdir l'exposé en considérant le degré de polymérisation, ce qui eût été cependant plus exact. L'erreur ainsi commise est de l'ordre de 8 %.

TABLEAU V

Référence de l'isopolymère	Valeur de masse moléculaire obtenue sur support de pH 2,0	9,2	Masse moléculaire de l'ester correspondant
206	6 400	soluble	3 000
401	26 000	7 700	
414	7 000	soluble	2 900
423 (solution pH 8)	10 000	soluble	2 800
423 (solution pH 3)	10 300	soluble	2 800
425	7 100	soluble	2 300
427	6 500	3 300	2 300

On voit d'après ces résultats que les valeurs obtenues sur support acide sont trop élevées et ne correspondent pas à la masse moléculaire du copolymère étalé. La valeur obtenue sur support basique dans le cas du 427 A, qui est le seul à avoir donné un film stable à ce pH, n'est pas très éloignée de la masse moléculaire de l'ester correspondant, mais lui est cependant supérieure.

3o *Influence de la nature du solvant d'étalement.*

Les propriétés des films superficiels de certains polymères dépendent parfois du solvant et des conditions d'étalement (18). Cette observation nous a conduit à étudier l'influence du pH de la solution d'étalement et à essayer des solvants organiques.

a) pH de la solution d'étalement.

Le 423 A est soluble dans l'eau sous sa forme acide et sous sa forme sel de sodium. Les résultats obtenus avec ces deux solutions, indiqués dans le tableau V montrent que, tout au moins sur support de pH 2, les masses moléculaires sont indépendantes du pH de la solution d'étalement.

b) solvant organique.

Cette étude est rendue difficile par le fait que la plupart des polymères ne sont solubles dans l'eau qu'au-dessus d'un certain pH et sont insolubles dans les solvants organiques pouvant être utilisés en physique superficielle. Cependant il a été possible de préparer quatre polymères solubles à la fois dans l'eau et dans l'acétone.

Les masses moléculaires, déterminées en mesurant les pressions développées par des films gazeux de ces copolymères étalés à partir de leurs solutions aqueuse ou acétonique, sont indiquées dans le tableau VI.

Lorsque les étalements sont effectués à partir de solutions acétoniques, les masses moléculaires sont indépendantes du pH du support, c'est le cas du 363 A et du 366 A. Il faut noter qu'elles sont toujours inférieures aux valeurs obtenues à partir de solutions aqueuses sur support basique.

TABLEAU VI

Référence du copolymère	Solvant d'étalement	Valeur de la masse moléculaire mesurée sur support de pH : 2,0	9,2
363 A	Eau	6 700	3 900
	Acétone	3 000	3 000
365 A	Eau	15 000	film soluble
	Acétone	2 100	film partiellement soluble.
366 A	Eau	10 000	2 400
	Acétone	1 700	1 700
427 A	Eau	6 500	3 300
	Acétone	1 500	

L'acétone donnant un film superficiel, la pression exercée par les polymères a été obtenue par différence. Il est probable que les masses moléculaires mesurées dans ces conditions soient des valeurs par défaut.

4° *Influence de la force ionique du support d'étalement.*

En solution acétonique les groupes acides des polymères étudiés ne sont pas ionisés et sont sous la forme — CO_2H. Pour préparer les solutions aqueuses on est obligé de salifier les groupes acides par addition d'une base et ces groupes sont sous leur forme ionisée — CO^-_2, plus soluble dans l'eau.

Lors de l'étalement sur support basique il peut y avoir une dissolution partielle du polymère. Cette dissolution est probablement plus importante à partir d'une solution aqueuse que d'une solution acétonique, le polymère étant sous forme plus soluble dans le premier solvant. D'autre part l'observation de la vague d'étalement semble indiquer que celui-ci est plus rapide avec l'acétone qu'avec l'eau. L'étalement rapide favorise probablement le piégeage de la macromolécule sur la surface et ralentit sa dissolution.

Ces deux hypothèses conduisent à admettre qu'il peut y avoir dissolution lors de l'étalement d'une solution aqueuse. S'il y a perte de matière, la pression développée est plus faible et conduit à des valeurs de masses moléculaires trop élevées. On pourrait ainsi expliquer, au moins en partie, l'écart entre les résultats obtenus avec des solutions acétoniques et des solutions aqueuses.

Pour déceler une dissolution éventuelle du polymère dans un support basique, nous avons étalé des solutions aqueuses (pH 8-9) de 363 A et de 427 A sur des supports de pH 9,2 diversement chargés en sel (tableau VII).

Les résultats relatifs au 365 A étalé sur des solutions d'acide chlorhydrique M/100 diversement chargées en chlorure de potassium, sont groupés dans le tableau VII.

TABLEAU VIII

Teneur en ClK	0,0	3,3 10^{-2}	2 10^{-1}
Valeur de la masse moléculaire	15 000	13 700	13 400

5° *Influence de produits lyotropes dans les solutions d'étalement et dans le support.*

D'après les résultats du tableau V, les valeurs relatives aux copolymères acides, étalés sur support à pH 2, sont nettement supérieures aux masses moléculaires de l'ester correspondant. Il est probable que ces valeurs trop élevées proviennent de liaisons qui entraînent la formation d'agglomérats superficiels. Ces agglomérats ne se forment par sur support neutre ou basique, les polymères étudiés étant ionisés et solubles à ces pH, mais se forment sur support acide, en raison de l'insolubilité de ces polymères au-dessous de pH 4.

Afin de disperser les agglomérats formés sur support acide, nous avons ajouté des produits lyotropes :

— aux solutions d'étalement,

— au support d'étalement.

a) L'addition de sels, connus pour être de bons dispersants des substances macromoléculaires, aux solutions d'étalement du 425 A, conduit aux résultats rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU VII

Référence du Polymère	Molarité du support en $B_4O_7Na_2$					
	8 10^{-4}	1,7 10^{-3}	7,7 10^{-3}	1,7 10^{-2}	6,7 10^{-1}	1,7 10^{-2} + ClK M
363 A	6 600		5 200	5 100	3 900	
427 A		soluble (ce qui conduit à une valeur infinie)		3 300		3 300

La force ionique du support a une influence limitée sur les valeurs des masses moléculaires. Cependant le sens des variations semble indiquer qu'il y a dissolution partielle lorsque la force ionique du support est insuffisante.

Bien qu'ayant obtenu la même valeur pour le 427 A étalé à partir d'une solution aqueuse sur deux supports de concentrations salines différentes, on doit remarquer que cette valeur est supérieure aux masses moléculaires du 427 E et du 427 A en solution acétonique. Cet écart est peut-être dû à un reste de dissolution sur les supports chargés en sel.

Les expériences effectuées en faisant varier la force ionique du support acide montrent qu'à ce pH les résultats dépendent peu de cette variable, probablement en raison de l'insolubilité des polymères.

TABLEAU IX

Solution d'étalement du 425 A	Masse moléculaire mesurée
aucune addition	7 100
ClO_4Na M	6 900
SCNK M	6 000
IK M	6 000

L'addition d'un agent dispersant dans la solution d'étalement a un effet faible et dans tous les cas les résultats sont éloignés de la valeur 2 000 obtenue pour l'ester correspondant.

b) Adoptant la technique utilisée par E. Mishuck et F.R. Eirich [19], nous avons étalé le 363 A et le 427 A sur une solution d'urée 10 M, additionnée d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour obtenir pH 2 (tableau X).

TABLEAU X

Référence du copolymère	Valeurs des masses moléculaires sur support :		
	pH 2 sans urée	pH 2 avec urée	pH 9,2
363 A	6 700	1 200	3 900
427 A	6 500	2 400	3 300

L'étalement sur un support de pH 2 chargé en urée conduit à des valeurs de masses moléculaires plus faibles que celle obtenues sur un support de même pH exempt d'urée et également plus faibles que celles obtenues sur support basique. Ces valeurs se rapprochent des valeurs obtenues pour l'ester dans le cas du 427.

Discussion des résultats et conclusions.

Nous avons vérifié, au cours de cette étude, que la technique des pressions superficielles donne, pour les polymères non ionisables des valeurs de masses moléculaires indépendantes des caractéristiques du support et en bon accord avec les résultats obtenus par des méthodes plus classiques. Ces masses moléculaires peuvent servir de base de référence.

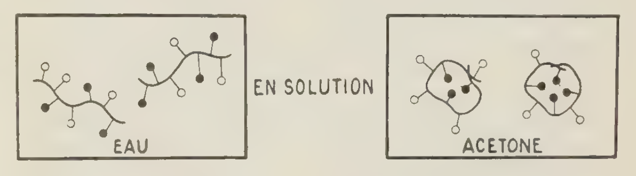
Sur support acide, l'étalement des polymères ionisables, en solution aqueuse, conduit à des valeurs trop élevées (tableau V) dues à la formation d'agrégats superficiels. Ces agrégats sont très stables, leur masse est indépendante du pH de la solution d'étalement (cf. 423, tableau V), et de la concentration superficielle lorsque celle-ci est inférieure à 0,1 mg/m². Ils sont partiellement rompus par addition de sels lyotropes aux solutions d'étalement (tableau IX); cependant il est impossible de les disperser complètement, en raison de la solubilité des sels ajoutés qui diffusent dans le support et ne protègent plus les macromolécules en surface. L'addition d'urée au support est beaucoup plus efficace.

D'après l'ensemble des résultats il y a, au moment de l'étalement, simultanément passage à la forme acide du polymère et agglomération. Des liaisons hydrogène peuvent facilement s'établir entre deux fonctions acides non ionisées. La probabilité de leur formation doit dépendre du nombre de ces groupements et on a constaté, sans avoir pu en tirer une loi mathématique, que la grosseur des agrégats varie dans le même sens que le nombre de — COOH porté par les polymères.

Les atomes d'hydrogène labile sur la chaîne polyéthylénique ne paraissent pas jouer un rôle essentiel, les dérivés acryliques et méthacryliques (tableau V) ayant des comportements semblables.

L'orientation préférentielle de la macromolécule à l'interface air-eau, avec les groupes acides hydrophiles dirigés vers la phase aqueuse permet d'envisager la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires au sein du support et peut expliquer l'action de l'urée.

La différence entre les propriétés des films obtenus à partir de solutions aqueuse et acétonique d'un même polymère (tableau VI) peut s'interpréter en considérant l'état de la macromolécule dans chacun de ces solvants. Dans l'eau les groupes hydrophiles sont solvatés et à l'extérieur de la molécule (schéma A) ils peuvent aisément s'orienter à la surface du support et donner des liaisons *intermoléculaires*.



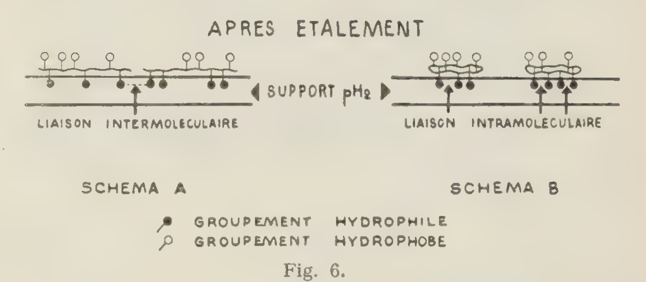


Fig. 6.

Dans l'acétone, qui est un moins bon solvant, la molécule est plus pelotonnée et les groupes — COOH hydrophiles sont rassemblés vers l'intérieur de la molécule et probablement liés entre eux par des liaisons hydrogène (schéma B). Au moment de l'étalement les groupes acides, bloqués par des liaisons *intramoléculaires*, ne peuvent plus donner d'agglomérats.

Les résultats obtenus sur support basique (masse moléculaire du 427 trop élevée, influence de la concentration saline) semblent prouver qu'il y a, entre autres choses, dissolution partielle de la substance étalée.

En conclusion, les déterminations de masse moléculaire de polymères ionisables, sont perturbées :

— sur support acide par la formation d'agrégats;
— sur support alcalin par la dissolution.

Ces deux causes d'erreur conduisent à des valeurs trop fortes. Pour supprimer la dissolution, on doit travailler sur des supports acides. Pour éviter l'agglomération, il faut ajouter des agents lyotropes au

support ou utiliser un solvant organique d'étalement qui s'oppose à la formation d'agrégats.

L'emploi d'un support acide contenant un agent dispersant (urée 10 M, pH 2) nous a effectivement donné de bons résultats puisqu'on a obtenu pour le 427, par plusieurs méthodes, la même masse moléculaire (tableau XI).

TABLEAU XI

Polymère	Technique des mesures		Masse moléculaire
427 E	Cryométrie		2 600
	Pression superficielle		
	Solvant	Support	
427 E	Benzène	pH : 2,0	2 300
	Benzène	pH : 9,2	2 300
427 A	Eau	pH : 2	6 500
		urée 10 M	2 400

L'utilisation d'un solvant organique d'étalement qui empêche la formation d'agrégats superficiels, semble conduire à des résultats voisins des valeurs exactes. Mais leur emploi n'est pas toujours possible, les polymères étudiés étant rarement solubles dans les solvants utilisables en physique superficielle.

Ces conditions expérimentales ne doivent pas être appliquées sans discernement à un polymère dont la structure diffère notablement de ceux envisagés dans ce mémoire, une étude critique préalable serait nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Guastalla. — *J. Chim. Phys.*, 1946, 43, 181.

(2) M. Abribat et J. Pouradier. — *C.R. Acad., Sci.*,1948, 227, 1101.

(3) P. Clément et J. Pouradier. — *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 620.

(4) R. Ruyssen et S. Frank. — *Ind. Chim. Belges.*, 1951, 16, 389.

J. Jaffre. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 243.

(5) J. Pouradier. — *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 440.

(6) J. Guastalla. — *Cahiers de Physique*, 1943, n° 13, 1.

(7) H. B. Bull. — *J. amer. chem. Soc.*, 1945, 67, 4; 1946, 68, 745.

(8) J. Pouradier et M. Abribat. — *J. Chim. Phys.*, 1946, 43, 186.

(9) J. Pouradier. —*Thèse Doctorat ès sciences*, Fac. Paris, 1948.

(10) B. S. Harrap. — *J. Colloïd Sci.*, 1955, 10, 351.

(11) H. Hotta. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, 27, 80; *Chem. Abstr.*, 1955, 49, 8660.

(12) H. Hotta. — *J. Colloïd. Sci.* 1954, 9, 504.

(13) A. Clavier. — *Thèse Doctorat ès sciences*, Fac. Paris, 1956.

(14) S. Boyer et A. Rondeau. — *Bull. Soc. chim.*, 1958 240.

(15) J. Guastalla. — *C.R. Acad. Sci.*, 1938, 206, 993.

(16) J. Guastalla. — *Cahiers de Physique*, 1942, 2, n° 10, 30.

(17) A. Katchalsky et H. Eisenberg. — *J. Polymer Sci.*, 1951, 6, 145.

(18) M. Abribat et J. Pouradier. — *C.R. Acad. Sci.*, 1951, 233, 1606.

(19) E. Mishuck et F. R. Eirich. — *J. Polymer Sci.*, 1955, 16, 397.

N° 42. — CONTRIBUTION AU CALCUL VARIATIONNEL DES POLARISABILITÉS IONIQUES

par Edmond WEISLINGER

[*Faculté des Sciences de Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.2.58.)

SOMMAIRE

Il s'agit du calcul variationnel de la polarisabilité électrique d'ions monoatomiques et d'atomes. La méthode utilise la forme approchée des fonctions d'ondes de l'état excité proposée dans un travail antérieur de Barriol et Regnier [1]. L'approximation est étendue et confrontée avec les valeurs expérimentales. On est ainsi conduit à modifier légèrement les valeurs du nombre atomique apparent qui intervient dans la forme de Slater [2] des orbitales atomiques de départ.

Nous écrirons tout d'abord l'équation des ondes pour l'ion sous la forme symbolique habituelle :

(1) $$H_0\psi_0 = E_0\psi_0$$

Ici ψ_0 représente la fonction d'onde multiélectronique décrivant l'état normal, d'énergie E_0

L'établissement du champ électrique f dirigé suivant l'axe Ox introduit un terme de perturbation dans l'hamiltonien qui prend la nouvelle forme :

(2) $$H = H_0 - efX \quad \text{avec} \quad X = \sum_1^{\nu} x_r$$

la somme définissant X étant effectuée sur les coordonnées x_r des ν électrons de l'ion considéré. La fonction d'onde ψ qui représente la distribution électronique après établissement du champ peut toujours être mise sous la forme :

(3) $$\psi = A_0\psi_0 + f\varphi$$

en introduisant une fonction φ orthogonale à ψ_0. La méthode variationnelle consiste à partir d'une telle famille de fonctions ψ dépendant de un ou plusieurs paramètres. L'énergie moyenne dans l'état défini par ψ supposée normée est donnée par l'expression :

(4) $$E = \int \psi^* H\psi d\tau$$

L'énergie E est ainsi une fonction des paramètres qui caractérisent ψ, et ces paramètres doivent être ajustés de manière à satisfaire au minimum de E. On obtient ainsi une approximation dont la valeur dépend du choix plus ou moins heureux de la famille de fonctions ψ considérée. Dans le cas d'un ion monoatomique que nous allons traiter, ce choix peut être un peu orienté par quelques considérations de symétrie. L'ion demeure en effet inchangé lors de toute symétrie par rapport à son centre (inversion) et il en résulte que les fonctions ψ_0 se classent nécessairement en l'une ou l'autre des deux catégories, paires (g) ou impaires (u), suivant leur comportement lors de l'inversion.

Ceci posé, le calcul des perturbations conduit d'une manière classique montre, la quantité :

$$\overline{X} = \int X\psi_0{}^*\psi_0 d\tau$$

étant nulle pour la raison de symétrie précédente, que le développement de l'énergie E en fonction du champ f ne comporte pas de terme du premier ordre et s'écrit en conséquence :

(5) $$E = E_0 - \frac{1}{2}\alpha f^2 + \cdots$$

ce qui permet de calculer la polarisabilité α à partir de la connaissance de l'énergie.

Ces mêmes considérations montrent encore que la fonction φ introduite dans (3) doit posséder un caractère d'inversion défini (g ou u), opposé à celui de ψ_0.

Les calculs que nous allons entreprendre ici correspondent à un choix particulier de la fonction φ que nous prendrons du type :

(6) $$\varphi = P(x_1, x_2, \ldots, x_\nu)\psi_0$$

où P représente un polynôme par rapport aux coordonnées x_r des ν électrons. L'intérêt d'un tel choix apparait [1] lorsque l'on procède au calcul de l'énergie E par (4), et on peut remarquer que ce calcul s'effectue alors rigoureusement, sans avoir à expliciter l'hamiltonien H. La méthode permet ainsi de tenir compte implicitement des interactions électroniques dans la fonction d'onde perturbée avec la même approximation où l'on en tient compte dans la fonction d'onde de départ, par un choix judicieux de coefficients d'écran.

La condition de symétrie de la fonction φ exige bien entendu que le polynôme P comprenne exclusivement des monômes de degré impair, et nous nous limiterons par la suite, à la considération d'un tel cas.

L'étude qui suit porte sur trois types de fonctions,

soit respectivement :

$$(7)\quad \begin{aligned} &(\text{I}) && \psi = \left[A_0 + A_1 \sum^{\nu} x_i + A_2\left(\sum^{\nu} x_i\right)^3 + \cdots + A_r\left(\sum^{\nu} x_i\right)^{2r-1}\right]\psi_0 \\ &(\text{II}) && \psi = \left[A_0 + A_1 \sum^{\nu} x_i + A_2 \sum^{\nu} x_i^3 + A_3 \sum_{i\neq j}^{\nu} x_i^2 x_j + A_4 \sum_{i\neq j\neq k}^{\nu} x_i x_j x_k\right]\psi_0 \\ &(\text{III}) && \psi = \left[A_0 + A_1 \sum^{\nu} x_1 + A_2 \sum^{\nu} x_i^3 + \cdots + A_r \sum^{\nu} x_i^{2r-1}\right]\psi_0. \end{aligned}$$

Le choix (I) correspond aux relations (¹). Il n'existe cependant aucune raison de faire jouer un rôle particulier à la somme des coordonnées électroniques, ce qui nous a conduit à chercher une forme plus générale du polynôme (6). La complication des calculs qui s'ensuit nous a contraint à nous limiter à un degré de ce polynôme égal à trois [fonction du type (II)] mais les résultats obtenus nous ont fait présumer que l'on obtiendrait un résultat plus satisfaisant en remplaçant le type (I) par (III) et c'est ainsi que la plupart des calculs ont été effectués. En outre, cette forme permet des calculs pratiquement plus simples que dans le cas de (I), et conduit à des niveaux d'énergie E plus profonds, ce qui est un indice d'une approximation meilleure. Nous allons donner quelques détails sur la marche générale des calculs en utilisant tout d'abord la forme (I).

Fonctions perturbées du type (I).

La fonction (7, I) doit être normée, ce qui introduit la relation suivante entre les coefficients :

$$(8)\qquad \int \psi^*\psi d\tau = A_0^2 + \sum_{i,\,j} A_i A_j \overline{X^{2(i+j-1)}} = 1$$

avec la notation : $\overline{X^n} = \int X^n\ \psi^*\psi d\tau$. Cette intégral est évidemment nulle par suite de la symétrie, pour toute valeur impaire de l'exposant. Explicitons l'expression (4) de l'énergie dans l'état ψ, compte tenu de l'expression (2) de l'hamiltonien :

$$(9)\qquad E = \int \psi^*(H_0 - efX)\psi d\tau = \int \psi^* H_0 \psi d\tau - ef \int X\psi^*\psi d\tau$$

Nous rappelons en annexe le calcul du premier terme de cette somme dont nous indiquons le résultat dans le cas d'un ion à ν électrons, en posant pour abréger : $k = h^2/4\pi^2 m = a_0 e^2$, a_0 désignant le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène. Il vient ainsi :

$$(10)\qquad \int \psi^* H_0 \psi d\tau = E_0 + \frac{k\nu}{2} \sum_{i,\,j} (2i-1)(2j-1) A_i A_j \overline{X^{2(i+j-2)}}$$

Le calcul du second terme s'effectue immédiatement, et l'on a :

$$(11)\qquad -ef \int X\psi^*\psi d\tau = -2efA_0 \sum_i A_i \overline{X^{2i}}$$

La condition du minimum de E, en tenant compte de la relation de normation (8) s'écrit immédiatement en introduisant un multiplicateur de LAGRANGE λ. Nous écrivons la première équation ($i = 0$), ainsi que l'équation générale, pour i quelconque supérieur ou égal à l'unité :

$$(12)\qquad \begin{aligned} &\lambda A_0 + ef \sum_j A_j \overline{X^{2j}} = 0 \\ &\lambda \sum_j A_j \overline{X^{2(i+j-1)}} - \frac{k\nu}{2}(2i-1) \sum_j \left[(2j-1) A_j \overline{X^{2(i+j-2)}}\right] + efA_0 \overline{X^{2i}} = 0. \end{aligned}$$

La condition de comptabilité de ce système d'équations linéaires homogènes s'obtient comme d'habitude en écrivant que le déterminant des coefficients des inconnues A_i est nul, ce qui conduit à une équation en λ, dont la plus grande racine en valeur absolue fournit la variation d'énergie cherchée : $E - E_0$. Le calcul se simplifie si l'on tient compte du fait que la relation (5) permet de prévoir que λ est de la forme : $-\alpha f^2/2$, ce qui permet de diviser par f à la fois la première ligne et la première colonne du déterminant. Comme nous nous intéressons seulement à la limite de la polarisabilité α pour $f = 0$, nous pouvons alors faire cette simplification dans tous les autres éléments du déterminant, ce qui conduit, après quelques mises en facteur, à la forme suivante :

$$(13)\qquad \begin{vmatrix} \frac{\alpha k\nu}{4e^2} & \overline{X^2} & \overline{X^4} & \overline{X^6} & \overline{X^8} & \cdots \\ \overline{X^2} & 1 & 3\overline{X^2} & 5\overline{X^4} & 7\overline{X^6} & \\ \overline{X^4} & 3\overline{X^2} & 3.3\overline{X^4} & 5.3\overline{X^6} & 7.3\overline{X^8} & \cdots \\ \overline{X^6} & 5\overline{X^4} & 3.5\overline{X^6} & 5.5\overline{X^8} & 7.5\overline{X^{10}} & \cdots \\ \overline{X^8} & 7\overline{X^6} & 3.7\overline{X^8} & 5.7\overline{X^{10}} & 7.7\overline{X^{12}} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \end{vmatrix} = 0$$

En se limitant à : $r = 1$, on obtient la première approximation déjà connue (³) :

$$(14)\qquad \frac{\alpha k\nu}{4e^2} = (\overline{X^2})^2$$

L'approximation suivante ($r = 2$) fournit :

$$(15) \quad \frac{9\alpha k\nu}{4e^2}\left[\overline{X^4} - (\overline{X^2})^2\right] = \overline{X^4}\left[3(\overline{X^2})^2 + \overline{X^4}\right]$$

Il est difficile de se faire une idée de la convergence de ces approximations successives si l'on n'explicite pas les intégrales X^{2r} ce qui conduit à préciser les structures électroniques étudiées.

Ion ayant la structure de He :

Avec les notations usuelles, la fonction d'onde s'écrit, z^* désignant le numéro atomique apparent :

$$(16) \qquad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathcal{A}\,1s\alpha(1)1s\beta(2),$$

avec : $1s = Ce^{-\gamma_1 r}$, et $\gamma_1 = z^*/a_0$

Le calcul des intégrales s'effectue sans difficulté, et l'on obtient

$$(17) \quad \overline{X^2} = 2/\gamma_1^2; \quad \overline{X^4} = 15/\gamma_1^4; \quad \overline{X^6} = 225/\gamma_1^6; \quad \overline{X^8} = 6512{,}5/\gamma_1^8.$$

Écrivons la suite des valeurs de la polarisabilité α correspondant aux approximations successives, en rappelant dans chacun des cas, la forme de la fonction perturbée :

(18)

$$\psi = (A_0 + A_1 X)\psi_0 \qquad \alpha_1 = 8\, a_0^3/z^{*4}$$
$$\psi = (A_0 + A_1 X + A_2 X^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = 8{,}1818\, a_0^3/z^{*4}$$
$$\psi = (A_0 + A_1 X + A_2 X^3 + A_3 X^5)\psi_0 \qquad \alpha_3 = 8{,}1870\, a_0^3/z^{*4}$$

La convergence apparaît comme très rapide, et il ne semble pas y avoir d'intérêt à considérer d'autres termes dans le développement. Pour confronter ces résultats avec l'expérience, il faut se donner la valeur de z^*. Si l'on adopte la valeur : 1,70 proposée par SLATER pour He, on obtient : $\alpha_1 = 0{,}1419.10^{-24}$ cm³; $\alpha_2 = 0{,}1452.10^{-24}$ cm³; $\alpha_3 = 0{,}1455.10^{-24}$ cm³, alors que la valeur expérimentale est : $0{,}2036.10^{-24}$ cm³. Le calcul conduit donc bien à une énergie : $E = E_0 - \alpha f^2/2$, supérieure à la valeur exacte, ce qui est un résultat normal pour une méthode variationnelle, mais la convergence des approximations laissait espérer un meilleur accord. En conséquence, il se pourrait que cet écart ne soit pas entièrement imputable au choix de la fonction perturbée, et qu'il reflète plutôt un aspect bien connu de l'approximation de SLATER (2), dans laquelle les coefficients d'écran sont déterminés par des conditions énergétiques qui font intervenir essentiellement le comportement de l'orbitale au voisinage du noyau. Au contraire, l'action d'un champ électrique est vraisemblablement prépondérante dans les parties les plus extérieures de l'orbitale (ce qui se manifeste par l'introduction des intégrales : $\overline{X^2}$, $\overline{X^4}$, ...), pour lesquelles l'effet écran dû aux électrons des couches plus profondes est plus important que dans la zone moyenne. C'est pourquoi, nous nous proposons dans les applications qui vont suivre, de choisir un nombre atomique apparent qui permette de retrouver exactement la valeur expérimentale de la polarisabilité au moyen des relations (18). C'est ainsi qu'en partant de α_3, on obtient : z^* (He) $= 1{,}5624$. Les ions Li^+ et Be^{2+} ayant la structure électronique de He, il semble légitime de leur attribuer les numéros atomiques déduits de z^* (He) en tenant compte de la variation de la charge nucléaire et on obtient ainsi : $z^*(Li^+) = 2{,}5624$ et : $z^*(Be^{2+}) = 3{,}5624$. L'utilisation de la relation (18) permet alors le calcul de la polarisabilité de ces deux ions et on obtient en définitive : α $(Li^+) = 0{,}0281.10^{-24}$ cm³; $\alpha(Be^{2+}) = 0{,}0075.10^{-24}$ cm³, les trois premières approximations étant : (unité : 10^{-24} cm³) :

(19) pour Li^+ : 0,02789, 0,028136, 0,028143
pour Be^{2+} : 0,007436, 0,007531, 0,007533

Ions ayant la structure de Ne.

Il s'agit maintenant d'un problème à dix électrons répartis en deux couches K et L. L'adaptation de la méthode précédente à ce cas semblerait devoir s'effectuer naturellement en partant de la fonction d'onde antisymétrisée à dix électrons et il est hors de doute qu'un tel procédé serait tout indiqué dans le cas d'une fonction construite à partir d'orbitales self-consistantes qui tiennent compte des interactions électroniques d'une manière satisfaisante. On peut se demander par contre s'il en est bien ainsi dans le cas actuel où l'on part des orbitales de SLATER. On sait en effet que ces orbitales ne tiennent compte des interactions électroniques qu'en moyenne, par l'introduction de coefficients d'écran choisis en ayant en vue un modèle électrostatique de cette interaction. Ceci apparaît principalement dans l'interaction entre deux électrons appartenant à des couches différentes, et se traduit par exemple par l'effet d'écran d'un électron K relativement à un électron L, sans que la réciproque soit vraie. Une telle conception correspond évidemment au fait qu'une distribution électrique de symétrie sphérique n'exerce de champ qu'en un point extérieur, mais si ce modèle est conservé lors de l'application d'un champ électrique imposé, on peut dire également que l'effet de ce champ sur la couche L tend à compenser exactement ce champ à l'intérieur comme dans la représentation classique du phénomène d'influence électrostatique. On serait fondé, dans ces conditions, à ne pas tenir compte de la contribution de la couche K à la polarisation électrique, et à considérer qu'il s'agit seulement d'un problème à huit électrons.

z^* désignant le numéro atomique apparent, la fonction d'onde de la couche L saturée s'écrit :

$$(20) \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{8\,!}} \mathcal{A} 2s\alpha(1)2s\beta(2)2p_x\alpha(3)2p_x\beta(4) \quad 2p_z\alpha(5) \; 2p_y\beta(6)2p_z\alpha(7)2p_z\beta(8)$$

avec

$$2s = C_s r e^{-\gamma_2 r} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = z^*/2a_0$$
$$2p_x = C_p x e^{-\gamma_2 r}$$
$$2p_y = C_p y e^{-\gamma_2 r}$$
$$2p_z = C_p z e^{-\gamma_2 r}.$$

La suite des valeurs de la polarisabilité correspondant aux approximations successives est limitée à 2 termes :

$$(21) \quad \psi = (A_0 + A_1 X)\psi_0 \qquad \alpha_1 = \frac{9\,800}{9} a_0^3/z^{*4}$$

$$\psi = (A_0 + A_1 X + A_2 X^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = \frac{9\,842{,}93}{9} a_0^3/z^{*4}$$

La rapidité de la convergence nous porte toujours à croire que la fonction d'onde de l'état perturbé est bonne, mais ici encore la valeur de z^* proposée par SLATER est peu acceptable.

Dans le cas du Néon on obtient alors pour $z^* = 5{,}85$ les valeurs suivantes : $\alpha_1 = 0{,}1378.10^{-24}$ cm^3, $\alpha_2 = 0{,}1384.10^{-24}$ cm^3 alors que la valeur expérimentale est $0{,}3926.10^{-24}$ cm^3.

Nous procédons donc encore comme dans le cas des ions ayant la structure de He pour ajuster la valeur de z^* sur la polarisabilité expérimentale du Néon. On obtient : $z^* = 4{,}55$ au lieu de 5,85.

Les ions O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+} ayant la structure électronique du Néon, nous leur attribuerons les numéros atomiques déduits de z^* (Ne) en tenant compte de la variation de charge nucléaire d'où $z^*(O^{2-}) = 2{,}55$; $z^*(F^-) = 3{,}55$; $z^*(Na^+) = 5{,}55$; $z^*(Mg^{2+}) = 6{,}55$. Les relations (21) donnent alors les valeurs suivantes pour les polarisabilités : (unité : 10^{-24} cm^3)

$$(22) \quad \alpha_1(O^{2-}) = 4{,}1313 \qquad \alpha_1(F^-) = 1{,}0754$$
$$\alpha_2(O^{2-}) = 4{,}1494 \qquad \alpha_2(F^-) = 1{,}0801$$
$$\alpha_1(Na^+) = 0{,}17636 \qquad \alpha_1(Mg^{2+}) = 0{,}0904$$
$$\alpha_2(Na^+) = 0{,}17713 \qquad \alpha_2(Mg^{2+}) = 0{,}0908$$

Nous avons également essayé d'améliorer les résultats en modifiant un peu la fonction d'onde $2s$ de SLATER et en la rendant orthogonale à $1s$, ce qui amène à remplacer la fonction d'onde $2s$ par :

$$(23) \qquad 2s' = (1 - S^2)^{-1/2}(2s - S1s)$$

avec
$$S = \int 1s2s\,d\tau$$

Les calculs sont déjà un peu plus longs et nous ne donnons que le résultat numérique. Dans le cas du Néon, on trouve ainsi $\alpha_1 = 0{,}1400.10^{-24}$ cm^3 en prenant $z^*_K = 9{,}7$ dans la fonction $1\,s$ et $z^*_L = 5{,}85$ dans les fonctions $2\,s$, $2\,p_x$, $2\,p_y$ et $2\,p_z$. Nous constatons ainsi que nous avons amélioré le résultat obtenu avec la fonction du type (I) en tenant compte de la fonction $1\,s$ dans la fonction régissant l'électron $2\,s$, sans considérer les 10 électrons du Néon, mais seulement un ion à 8 électrons. Pour $z^*_K = 9{,}7$ et $z^*_L = 5{,}50$, on trouve $\alpha_1 = 0{,}4081.10^{-24}$ cm^3, ce qui montre que les résultats précédents obtenus à partir de $2s$, ne sont que très faiblement modifiés.

Nous avons également fait les calculs de la polarisabilité du Néon en considérant l'ion à 10 électrons et nous indiquons ici les résultats obtenus avec la fonction $\psi = (A_0 + A_1 X)\psi_0$:

(24)

pour $z^*_K = 9{,}7 \quad z^*_L = 5{,}85 \quad \alpha_1(Ne) = 0{,}1142.10^{-24}$ cm^3
pour $z^*_K = 9{,}56 \quad z^*_L = 4{,}5 \quad \alpha_1(Ne) = 0{,}321.10^{-24}$ cm^3

$0{,}11.10^{-24}$ est bien plus mauvais que le résultat $0{,}1378.10^{-24}$ cm^3 obtenu en ne considérant que les 8 électrons de la couche L; cependant, on constate que la convergence est moins rapide que dans le cas des 8 électrons de sorte qu'on peut espérer s'approcher de la polarisabilité limite obtenue en ne considérant que 8 électrons. La complexité des calculs est cependant bien plus grande et il est préférable de ne considérer que l'ion à 8 électrons.

Fonctions pertubées du type (II).

Les calculs relatifs à la fonction d'onde du type (7, II) se conduisent comme ceux étudiés au paragraphe précédent, mais ils sont assez pénibles et nous nous bornons à en donner seulement le résultat sous forme d'un déterminant analogue au déterminant (13), mais qui n'a que 5 lignes et 5 colonnes.

Nous l'écrivons sous la forme :

$$(25) \qquad |a_{ij}| = 0$$

les valeurs à donner à a_{ij} étant les suivantes :

$$a_{11} = -\frac{\alpha}{4} a_0$$

$$a_{22} = -\nu$$

$$a_{33} = -9 \sum_{i=1} \overline{x_i^4}$$

$$a_{44} = -(\nu - 1) \sum_{i=1} \overline{x_i^4} - (\nu + 2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2} - 4 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} - 8 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{55} = -(\nu - 4).9 \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l} - 36(\nu - 3) \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k} - 18(\nu - 2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j} + \sum_{i=1}^{\nu} \overline{x_i^2}$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} + \sum_{i=1}^{\nu} \overline{x_i^4}$$

$$a_{14} = a_{41} = \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{15} = a_{51} = \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l} + 3 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{23} = a_{32} = -3 \sum_{i=1}^{\nu} \overline{x_i^2}$$

$$a_{24} = a_{42} = -(\nu - 1) \sum_{i=1}^{\nu} \overline{x_i^2} - 2 \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j}$$

$$a_{25} = a_{52} = -3(\nu - 2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j}$$

$$a_{34} = a_{43} = -2 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} - 3 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{35} = a_{53} = -9 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{45} = a_{54} = -6 \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l}$$

$$6(\nu - 2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} \quad 3(\nu - 1) \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

Nous n'examinons pas ici les ions de structure électronique identique à celle de l'hélium, étant donné que les 3 méthodes donnent des résultats identiques du fait que le nombre des électrons est limité à deux.

Ions ayant la structure du néon.

Ici encore nous ne considérons que les électrons de la couche L et nous choisissons la fonction d'onde donnée par les relations (20) La suite des valeurs de la polarisabilité correspondant aux approximations successives est donnée ci-contre :

pour $\psi = (A_0 + A_1 \sum x_1) \psi_0 \qquad \alpha_1 = \frac{9\,800}{9} a_0^3/z^{*4}$

$$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3\right) \psi_0 \qquad \alpha_2 = \frac{10\,225{,}22}{9} a_0^3/z^{*4}$$

$$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum_{i \neq j} x_i^2 x_j\right) \psi_0 \qquad \alpha_3 = \frac{10\,225{,}57}{9} a_0^3/z^{*4}$$

$$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A'_3 \sum_{i \neq j \neq k} x_i x_j x_k\right) \psi_0 \qquad \alpha'_3 = \frac{10\,232{,}70}{9} a_0^3/z^{*4} \tag{26}$$

A nouveau la convergence est très rapide, mais un peu moins rapide que dans le cas des fonctions du type (I). Il suffit de se reporter aux relations (21).

Nous sommes ici amenés à considérer aussi les fonctions du type (III), par exemple

$$\psi = \psi_0 (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum x_i^5)$$

qui est le prolongement des fonctions étudiées ici.

Fonctions perturbées du type (III).

En normant la fonction d'onde, on obtient la relation suivante entre les coefficients :

$$\int \psi^* \psi d\mathcal{T} = A_0^2 + \sum_{n,\, p=1}^{\infty} A_n A_p \sum_{r,\, s=1}^{\nu} \overline{x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} = 1 \tag{27}$$

avec la notation $\overline{x^k} = \int x^k \psi^* \psi \, d\mathcal{T}$, cette intégrale étant nulle pour toute valeur impaire de l'exposant étant donné les raisons de symétrie déjà indiquées.

Les formules suivantes, démontrées en annexe II, permettent de calculer immédiatement l'énergie :

$$\int x_r^n x_s^p \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x_s} \partial \mathcal{T} = \frac{p}{2} \int x_r^n x_s^{p-1} \psi^* \psi d\mathcal{T} = -\frac{p}{2} \overline{x_r^n x_s^{p-1}} \tag{28}$$

et $\quad H_0 \sum_{i=1}^{\nu} x_i^n = \sum_{i=1}^{\nu} x_i^n H_0$

$$-k \left[n \sum_{i=1}^{\nu} x_i^{n-1} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{n(n-1)}{2} \sum_{i=1}^{\nu} x_i^{n-2} \right] \tag{29}$$

avec $k = a_0 e^2$, a_0 désignant le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène.

Finalement

$$\begin{aligned} E = E_0 - ef \Bigg[& 2A_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sum_{s,\, r=1}^{\nu} \overline{x_s x_r^{2n-1}} \\ & + \sum_{n,\, p=1}^{\infty} A_n A_p \sum_{r,\, s=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} \Bigg] \\ & + k/2 \sum_{n,\, p=1}^{\infty} A_n A_p (2n-1)(2p-1) \sum_{r=1}^{\nu} \overline{x_r^{2(n+p-2)}} \end{aligned} \tag{30}$$

Nous introduisons un multiplicateur de Lagrange λ pour écrire la condition du minimum de E, en tenant compte de la condition de normation (27). Nous

écrivons la première et la p^{ieme} équation.

$$\lambda A_0 + ef \sum A_n \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^{2n-1}} = 0$$

$$(31) \quad \lambda \sum_1^{\infty} A_n \sum_{r,\, s=1}^{\infty} \overline{x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}}$$

$$-\frac{k}{2}(2p-1) \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) A_n \sum_{r=1}^{\prime} \overline{x_r^{2(n+p-2)}}$$

$$+ ef \left[A_0 \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^{2n-1}} + \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sum^{\nu} \overline{x_i x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} \right] = 0$$

La condition de comptabilité de ce système linéaire homogène s'obtient en écrivant que le déterminant des coefficients des inconnues A_n est nul, ce qui conduit à une équation en λ dont la plus grande racine en valeur absolue fournit la variation d'énergie $E - E_0$ qui nécessairement est de la forme $-\frac{\alpha f^2}{2}$. On peut donc diviser le déterminant par f^2 et faire ensuite $f = 0$ car seule la limite de la polarisabilité nous intéresse. On obtient ainsi le déterminant (32) analogue à (13):

$$(32) \quad \begin{vmatrix} -\frac{\alpha a_0}{4} & \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r} & \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^3} & \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^5} & \cdots \\ \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r} & -\nu & -3\sum_1^{\nu} \overline{x_r^2} & -5\sum_1^{\nu} \overline{x_r^4} & \cdots \\ \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^3} & -3\sum_1^{\nu} \overline{x_r^2} & -9\sum_1^{\nu} \overline{x_r^4} & -15\sum_1^{\nu} \overline{x_r^6} & \cdots \\ \sum_{i,\, r=1}^{\nu} \overline{x_i x_r^5} & -5\sum_1^{\nu} \overline{x_r^4} & -15\sum_1^{\nu} \overline{x_r^6} & -25\sum_1^{\nu} \overline{x_r^8} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} = 0$$

Nous nous restreignons pour l'instant aux 8 électrons de la couche L et en se limitant à $r = 1$ dans (7 III), on retrouve toujours l'approximation connue ([3]). Pour se faire une idée de la convergence des approximations successives, nous précisons les structures électroniques.

$$(33) \quad \begin{aligned} \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_r)\psi_0 & \alpha_1 &= 8a_0^3/z^{*4} \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3)\psi_0 & \alpha_2 &= 8{,}5714 a_0^3/z^{*4}, \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3 + A_3 \sum x_r^5)\psi_0 & \alpha_3 &= 8{,}6157 a_0^3/z^{*4}. \end{aligned}$$

Ions ayant la structure de He:

Avec les notations (16), nous obtenons facilement la suite des valeurs de la polarisabilité α correspondant aux approximations successives (33). Nous rappelons dans chacun des cas la forme de la fonction perturbée.

La convergence est encore très rapide et la comparaison de ces résultats avec les formules (18) montre que les 2e et 3e approximations sont un peu plus fortes que dans les formules (18) ainsi que dans les formules (26).

Si l'on adopte pour l'hélium une valeur de $z^* = 1{,}70$ proposée par SLATER, on obtient $\alpha_1 = 0{,}1419.10^{-24}$cm^3 $\alpha_2 = 0{,}1521.10^{-24}$ cm^3 et $\alpha_3 = 0{,}1529.10^{-24}$ cm^3 et il est encore nécessaire d'adapter la valeur de z^* à la valeur expérimentale de la polarisabilité de l'hélium.

Les trois premières approximations donnent alors :

(34)

pour $\alpha(Li^+)$:	0,02789	10^{-24} cm^3
	0,02865	10^{-24} cm^3
	0,02871	10^{-24} cm^3
pour $\alpha(Be^{2+})$:	0,007436	10^{-24} cm^3
	0,007730	10^{-24} cm^3
	0,007752	10^{-24} cm^3

Ions ayant la structure du néon.

Les trois premières approximations obtenues toujours de la même façon en ne considérant que les 8

électrons de la couche L et avec les notations (20) :

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r)\psi_0 \qquad \alpha_1 = \frac{9\,800}{9} a_0^3/z^{*4}$$

$$(35) \qquad \psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = \frac{10\,225{,}22}{9} a_0^3/z^{*4}$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3 + A_3 \sum x_r^5)\psi_0 \qquad \alpha_3 = \frac{10\,236{,}19}{9} a_0^3/z^{*4}$$

Dans le cas du néon, on obtient avec la valeur de $z^* = 5{,}85$ proposée par SLATER [2] les polarisabilités suivantes :

$$(36) \qquad \alpha_1 = 0{,}1378\,.10^{-24}\ \text{cm}^3 \qquad \alpha_2 = 0{,}1438\,.10^{-24}\ \text{cm}^3 \qquad \alpha_3 = 0{,}1439\,.10^{-24}\ \text{cm}^3$$

La nécessité d'adapter la valeur de z^* se voit immédiatement car nous rappelons que la valeur expérimentale est $0{,}3926.10^{-24}$ cm³. Il faudrait prendre $z^* = 4{,}55$ pour obtenir la valeur expérimentale du néon. Nous prendrons donc :

$$(37) \qquad z^*(Mg^{2+}) = 6{,}55 ; \qquad z^*(Na^+) = 5{,}55 ; \qquad z^*(F^-) = 3{,}55 ; \qquad z^*(O^{2-}) = 2{,}55.$$

de sorte que nous obtenons les trois premières appromations suivantes :

(38)

Pour	α_1	α_2	α_3
	—	—	—
Mg^{2+}	$0{,}09040.10^{-24}$ cm³	$0{,}09148.10^{-24}$ cm³	$0{,}09158.10^{-24}$ cm³
Na^+	$0{,}1763.10^{-24}$ cm³	$0{,}1775.10^{-24}$ cm³	$0{,}1777.10^{-24}$ cm³
F^-	$1{,}0754.10^{-24}$ cm³	$1{,}0602.10^{-24}$ cm³	$1{,}0613.10^{-24}$ cm³
O^{2-}	$4{,}1313.10^{-24}$ cm³	$3{,}9823.10^{-24}$ cm³	$3{,}9865.10^{-24}$ cm³

Nous avons également examiné les différentes approximations de la polarisabilité du néon en considérant l'atome à 10 électrons et en conservant la valeur de z^* donnée par SLATER [2].

On a avantage à orthonormer la base constituée par les fonctions d'onde de chaque électron. La façon dont on procède pour ce faire ne modifie rigoureusement pas le résultat. On prendra donc :

(39)

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10\,!}} \mathcal{A}\, 1s'\alpha(1)1s'\beta(2)2s\alpha(3)2s\beta(4)2p_x\alpha(5)2p_x\beta(6)\,2p_y\alpha(7)2p_y\beta(8)2p_z\alpha(9)2p_z\beta(10)$$

avec $\qquad 1s' = (1 - S^2)^{-1/2}(1s - S2s)$

et $\qquad S = \int 1s2sd\tau.$

On obtient alors, en rappelant la fonction d'onde utilisée :

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_i)\psi_0 \qquad \alpha_1 = 0{,}1142\,.10^{-24}\ \text{cm}^3$$

$$(40) \qquad \psi = (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = 0{,}1268\,.10^{-24}\ \text{cm}^3$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum x_i^5)\psi_0 \qquad \alpha_3 = 0{,}1280\,.10^{-24}\ \text{cm}^3$$

Nous constatons ainsi que α_1 est sensiblement plus faible que dans le cas de la couche L envisagée seule ; mais α_3 se rapproche déjà de la première approximation obtenue avec la couche L seule :

$$\alpha_1 = 0{,}1378\ 10^{-24}\ \text{cm}^3.$$

Nous abandonnons cependant cette méthode à cause de la complexité des calculs vu le nombre important de paramètres à envisager pour obtenir les résultats de la méthode à 8 électrons.

Il est encore possible de procéder d'une façon un peu différente en considérant toujours l'ensemble des 10 électrons, mais en traitant d'une façon différente les électrons de chaque couche.

Nous avons vu que les deux électrons de la couche $1s$ contribuaient à la polarisabilité pour les valeurs :

$$(41) \qquad \alpha_{1k} = 8a_0^3/z^{*4}_{1k} \qquad \alpha_{3k} = 8{,}5714 a_0^3/z^{*4}_{3k} \qquad \alpha_{5k} = 8{,}6157 a_0^3/z^{*4}_{5k}$$

Or, pour obtenir la valeur expérimentale de la polarisabilité de l'hélium, on a été obligé de modifier un peu les valeurs de z^*_k données par SLATER [2]. Nous prendrons donc les valeurs de z^*_K corrigées pour calculer les polarisabilités. Elles sont données par le tableau 43 *a*.

Or, la valeur expérimentale du néon est donnée par $\alpha = 0{,}3926.10^{-24}$ cm³. En lui retranchant la valeur α_k on obtient ce que devraient donner les 8 électrons restants.

$$\text{Or} \quad \alpha_{1L} = \frac{9\,800}{9} a_0^3/z^{*4}_{1L} \qquad \alpha_{3L} = \frac{10\,225{,}22}{9} a_0^3/z^{*4}_{3L} \qquad \alpha_{5L} = \frac{10\,236{,}19}{9} a_0^3/z^{*4}_{5L}$$

On peut ainsi corriger les valeurs de z^*_{1L} z^*_{3L} et z^*_{5L} pour obtenir la valeur expérimentale du néon après avoir retranché α_k.

d'où $\quad (42) \quad z^*_{1L} = 4{,}5031 \qquad z^*_{3L} = 4{,}5512 \qquad z^*_{5L} = 4{,}55243$ pour le néon.

On en déduit les valeurs des polarisabilités α_L, les 8 électrons de la couche L étant supposés exister seuls ; les valeurs sont données par le tableau 43 *b*. La somme $\alpha = \alpha_k + \alpha_L$ donne la valeur définitive de la polarisabilité, d'où le tableau 43 *c*.

TABLEAU 43.

Couche K saturée à 2 électrons.
Couche L saturée à 8 électrons.

	O⁻⁻		F⁻		Ne		Na⁺		Mg⁺⁺	
	z^*_K	$\alpha_K 10^{-21}$ cm³	z^*_K	α_K	z^*_K	α_K	z^*_K	α_K	z^*_K	α_K
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^2 x_r\right)\psi_0$	7,5534	0,00036	8,5534	0,00022	9,5534	0,00014	10,5534	0,000096	11,5534	0,000067
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^2 x_r + A_2 \sum_1^2 x_r^3\right)\psi_0$	7,58	0,00038	8,58	0,00023	9,58	0,00015	10,58	0,000101	11,58	0,000070
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^2 x_r + A_2 \sum_1^2 x_r^3 + A_3 \sum_1^2 x_r^5\right)\psi_0$	7,5825	0,00039	8,5825	0,00023	9,5825	0,00015	10,5825	0,000102	11,5825	0,000071
	z^*_L	α_L	z^*_L	α_L	z^*_L	α_L	z^*_L	α_L	z^*_L	α_L
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r\right)\psi_0$	2,5031	4,11083	3,5031	1,07160	4,5031	0,39246	5,5031	0,17596	6,5031	0,09023
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r + A_2 \sum_1^8 x_r^3\right)\psi_0$	2,5512	3,97476	3,5512	1,05874	4,5512	0,39245	5,5512	0,17731	6,5512	0,09141
$\psi = \left(A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r + A_2 \sum_1^8 x_r^3 + A_3 \sum_1^8 x_r^5\right)\psi_0$	2,55243	3,97136	3,55243	1,05841	4,55243	0,39245	5,55243	0,17735	6,55243	0,90144
	$\alpha_K + \alpha_L$		$\alpha_K + \alpha_L$		$\alpha_K + \alpha_L$		$\alpha_K + \alpha_L$		$\alpha_K + \alpha_L$	
$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r)\psi_0$	$4,11120.\ 10^{-24}$ cm³		$1,07182.\ 10^{-24}$ cm³		$0,3926.\ 10^{-21}$ cm³		$0,17606.\ 10^{-24}$ cm³		$0,09030.10^{-21}$ cm³	
$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3)\psi_0$	$3,97515.\ 10^{-24}$ cm³		$1,05897\ .10^{-24}$ cm³		$0,3926.\ 10^{-21}$ cm³		$0,17741.\ 10^{-34}$ cm³		$0,09148.10^{-24}$ cm³	
$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3 A_3 \sum x_r^5)\psi_0$	$3,97175.\ 10^{-24}$ cm³		$1,05864.\ 10^{-24}$ cm³		$0,3926.\ 10^{-21}$ cm³		$0,17745.10^{-24}$ cm³		$0,09151.10^{-24}$ cm³	

Ions ayant la structure de l'argon.

La fonction d'onde de la couche M saturée s'écrit avec les notations habituelles :

(44)

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} \mathcal{A} 3s\alpha(1)3s\beta(2)3p_x\alpha(3)3p_x\beta(4)3p_y\alpha(5) 3p_y\beta(6)3p_z\alpha(7)3p_z\beta(8)$$

avec

$$3s = C_s r^2 e^{-\gamma_3 r} \quad \text{et} \quad \gamma_3 = \frac{z^*}{3a_0}$$

$$3p_x = C_p rx\ e^{-\gamma_3 r}$$
$$3p_y = C_p ry\ e^{-\gamma_3 r}$$
$$3p_z = C_p rz\ e^{-\gamma_3 r}$$

Les trois premières approximations s'écrivent alors en rappelant dans chaque cas la forme de la fonction perturbée :

(45)

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r)\psi_0 \qquad \alpha_1 = \frac{17860,5\ a_0^3}{z^{*4}}$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r + A_2 \sum_1^8 x_r^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = \frac{17983,74\ a_0^3}{z^{*4}}$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum_1^8 x_r + A_2 \sum_1^8 x_r^3 + A_3 \sum_1^8 x_r^5)\psi_0 \qquad \alpha_3 = \frac{17987,53\ a_0^3}{z^{*4}}$$

Lorsque l'on adopte la valeur $z^* = 6,75$ proposée par Slater (2) pour l'argon, on obtient :

(46) $\alpha_1 = 1,2751.10^{-24}\ \text{cm}^3 \quad \alpha_2 = 1,2842.10^{-24}\ \text{cm}^3$
$\alpha_3 = 1,2842.10^{-24}\ \text{cm}^3$

alors que la valeur expérimentale est $1,6264.10^{-24}\ \text{cm}^3$. Pour obtenir cette valeur on prendre $z^*(A) = 6,36$ et les nouvelles valeurs des z^* des ions ayant même structure que l'argon s'en déduisent :

(47) $z^*(Ca^{2+}) = 8,36 \qquad z^*(K^+) = 7,36$
$z^*(Cl^-) = 5,36 \qquad z^*(S^{2-}) = 4,36$

Les résultats des trois premières approximations sont résumés dans le tableau 48.

(48)

$\alpha(Ca^{++}).10^{24}cm^3$	$\alpha(K^+)10^{24}\ cm^3$	$\alpha(Cl^-)10^{24}cm^3$	$\alpha(S^{2-})10^{24}\ cm^3$
0,5441	0,9062	3,2272	7,3819
0,544997	0,90706	3,2230	7,3586
0,5450	0,90709	3,2229	7,3579

Examinons maintenant les deux premières approximations de l'argon en complétant les 8 électrons de la couche M par 8 électrons de la couche L. Pour faciliter les calculs, nous avons orthonormé le système des fonctions de base de chaque électron des couches L et M, par exemple :

(49)

$$3s' = (1 - S^2)^{-1/2}(3s - S2s) \qquad S = \int 2s3sd\tau$$

$$3p'_x = (1 - X^2)^{-1/2}(3p_x - X2p_x) \qquad X = \int 2p_x3p_xd\tau$$

$$3p'_y = (1 - Y^2)^{-1/2}(3p_y - Y2p_y) \qquad Y = \int 2p_y3p_yd\tau$$

$$3p'_z = (1 - Y^2)^{-1/2}(3p_z - Y2p_z)$$

Les notations sont celles de (20) et de (44).

En prenant les valeurs de z^* proposées par Slater (2) pour l'argon, les deux premières approximations de la polarisabilité s'écrivent, en rappelant la fonction perturbée utilisée :

(50)

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_r)\psi_0 \qquad \alpha_1 = 0,7507\,.\,10^{-24}\,\text{cm}^3$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_r + A_2 \sum_1^{16} x_r^3)\psi_0 \qquad \alpha_2 = 0,8992\,.\,10^{-24}\,\text{cm}^3$$

Comme dans le cas du néon à 10 électrons (40), les premières approximations sont plus faibles que la première approximation avec seulement 8 électrons de la couche M (46).

On peut cependant remarquer que les premières approximations sont plus espacées dans le cas des 16 électrons :

$$\alpha_2 - \alpha_1 = (0,8992 - 0,7507)10^{-24} = 0,1485\,.\,10^{-24}\ \text{cm}^3$$

alors que dans le cas des 8 électrons

$$\alpha_2 - \alpha_1 = (1,2839 - 1,2751)10^{-24} = 0,0088\,.\,10^{-24}\ \text{cm}^3$$

cette différence est considérablement plus faible.

Nous préférons cependant la méthode où l'on ne considère que les 8 électrons de la couche extérieure, pour la commodité des calculs car un nombre de

paramètres plus faible nous donne un résultat meilleur d'autant plus que l'action d'un champ électrique est prépondérante dans les parties les plus extérieures de l'orbitale.

Conclusion.

Pour examiner la valeur de la méthode, nous n'avons pas d'autre recours que d'en comparer les résultats à ceux de l'expérience et à ceux obtenus par d'autres auteurs. Les valeurs expérimentales sont obtenues à partir de la réfractivité molaire, à partir de mesures d'indice de réfraction, à partir de données spectroscopiques : ([5, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 27, 28]). Les calculs théoriques ont été effectués par une méthode variationnelle utilisant des fonctions d'ondes très diverses pour représenter l'état fondamental de l'ion non perturbé, ou par des méthodes directes ([6, 7, 8, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 26]). E. G. Wikner et T. P. Das ([6]) critiquent certaines de ces méthodes. Il faut cependant noter que les calculs sont la plupart du temps plus compliqués que les nôtres car nous partons des fonctions simples que Slater ([2]) a indiqué pour représenter l'état fondamental des ions et ceci surtout dans le cas des fonctions du type (7 III) qui fournissent de bons résultats. De plus, le calcul s'effectue rigoureusement sans faire d'approximation et sans avoir à expliciter l'hamiltonien.

Un désavantage de notre méthode est le choix du coefficient d'écran qui ne peut être celui indiqué par Slater et que nous sommes obligés d'adapter en tenant compte de la valeur expérimentale de la polarisabilité du gaz rare correspondant à la couche saturée. C'est la polarisabilité du gaz rare qui est en effet la mieux connue expérimentalement vu que l'atome libre existe réellement alors que l'ion libre est difficile à isoler. Du reste, nos résultats sont tout à fait comparables à ceux déjà obtenus et que le tableau (52) résume.

Nous avons aussi comparé nos nouveaux coefficients d'écran à ceux déjà donnés par Zener ([30]) et Slater ([2]) et ceux donnés par Mœlwyn-Hughes ([4]), ils sont rassemblés dans le tableau (51) :

TABLEAU 51.

Coefficients d'écran.

	He	Ne	A
Slater ([2])	1,70	5,85	6,75
Zener ([30])	1,6875	5,76	
Adapté à α du gaz rare	1,5624	4,55	6,36
Mœlwyn-Hughes([4])	1,595	4,774	5,795

Il resterait à examiner comment la méthode pourrait être améliorée en choisissant plus exactement les fonctions d'onde représentant l'état fondamental, mais la simplicité des calculs en souffrirait. On peut obtenir rapidement par cette méthode les valeurs des polarisabilités électroniques d'ions plus compliqués, car seule la couche d'électrons périphériques est prise en considération. La méthode peut aussi être adaptée au calcul des susceptibilités diamagnétiques et des polarisabilités quadrupolaires. On peut aussi penser à calculer les polarisabilités électroniques de molécules, la méthode ayant déjà été éprouvée dans certains cas particuliers par J. Barriol et J. Regnier ([22, 29]).

La même méthode peut encore se transformer au cas où l'ion n'est plus libre, mais inséré dans un réseau cristallin, et les calculs correspondants sont en préparation.

Annexe I

Calcul de $\int \psi^* H_0 \psi d\tau$ dans l'équation (9).

Nous prenons

$$\psi = (A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n X^{2n-1}) \psi_0$$

d'où

$$\int \psi^* H_0 \psi d\tau = \int (A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n X^{2n-1}) \psi_0^* H_0 (A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p X^{2p-1}) \psi_0 d\tau$$

$$= A_0 \int \psi_0^* H_0 (A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p X^{2p-1}) \psi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int X^{2n-1} \psi_0^* H_0 (A_0 + \sum A_p X^{2p-1}) \psi_0 d\tau$$

Or, Barriol et J. Regnier ([1]) ont démontré la relation suivante (formule 5)

$$H_0 X^n = X^n H_0 - k \left(n X^{n-1} D + \frac{\nu n(n-1)}{2} X^{n-2} \right)$$

avec

$$k = \frac{h^2}{4\pi^2 m} = a_0 e^2$$

d'où

$$\int \psi^* H_0 \psi d\tau = A_0^2 \int \psi_0^* E_0 \psi_0 d\tau + A_0 \sum A_p \int \psi_0^* [X^{2p-1} H_0 - k(2p-1) X^{2p-2} D + \frac{k\nu}{2} (2p-1)(2p-2) X^{2p-3}] \psi_0 d\tau + A_0 \sum A_n \int X^{2n-1} \psi_0^* E_0 \psi_0 d\tau$$
$$+ \sum A_n A_p \int X^{2n-1} \psi_0^* [X^{2p-1} H_0 - k(2p-1) X^{2p-2} D + \frac{k\nu}{2} (2p-1)(2p-2) X^{2p-3}] \psi_0 d\tau$$

TABLEAU COMPARATIF DES VALEURS DE LA POLARISABILITÉ ÉLECTRONIQUE

	He	Li^+	Be^{++}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{++}	S^{2-}	Cl^-	A	K^+	Ca^{++}
Moelwyn-Hughes (4)	0,20364					0,39256					1,6264		
Fajans et Joos (10) (16)	0,196	0,08	0,04	2,75	0,98	0,392	0,196	0,12	8,6	3,53		0,88	0,51
Born et Heisenberg (11) (16)	0,202	0,075			0,99	0,392	0,21	0,12		3,05		0,87	
Pauling (9) (16)	0,201	0,029	0,008	3,88	1,04	0,390	0,179	0,094	10,2	3,66		0,83	0,47
Tessman (13) (16)		0,03		0,5-3,2	0,64		0,41		4,8-5,9	2,96		1,33	1,1
Mayer-Mayer (15)		0,0235	0,0059				0,138	0,10				0,80	0,54
Sternheimer (7)	0,236	0,0316	0,0083		3,20		0,145			5,65		1,26	0,73
Sternheimer (8)	0,224	0,0307	0,00825										
Dalgarno (17)	0,243	0,0282	0,0072										
Wikner et Das (6)	0,184 0,218 0,218	0,0262 0,0305 0,0305	0,00707 0,00812 0,00813										
Buckingham (14)						0,348 0,517	0,183 0,134			16,2 6,0	1,49 4,09		
eq (7 III) avec z^* de Slater (2)	0,1419 0,1521 0,1529					0,1378 0,1438 0,1439					1,2751 1,2839 1,2842		
eq (7 III) après adaptation de la valeur z^*		0,02789 0,02865 0,02871	0,007436 0,007730 0,007752	4,1313 3,9823 3,9865	1,0754 1,0602 1,0613		0,1763 0,1775 0,1777	0,09040 0,09148 0,09158	7,3819 7,3586 7,3579	3,2272 3,2231 2,2229		0,9062 0,9070 0,9071	0,5441 0,5450 0,54502

D'autre part :

$$\int X^n\psi_0^* D\psi_0 d\tau = 1/2\int X^n D\psi_0^2 d\tau = 1/2\int D(X^n\psi_0^2)d\tau$$
$$-\frac{n}{2}\int X^{n-1}\psi_0^2 DX d\tau = -\frac{n}{2}\int X^{n-1}\psi_0^2 XD d\tau$$
$$-\frac{n\nu}{2}\int X^{n-1}\psi_0^2 d\tau$$

car $DX = XD + \nu$ [voir (1) formule (3)]
d'où

$$\int X^n\psi_0^* D\psi_0 d\tau = -\frac{n\nu}{2}\overline{X^{n-1}}$$

c'est ainsi que

$$\int \psi^* H_0\psi d\tau = E_0 + \frac{k\nu}{2}\sum(2n-1)(2p-1)A_n A_p \overline{X^{2(n+p-2)}}$$

en tenant compte du fait que ψ est normée.

Annexe II

$$\int x_r^n x_s^p \psi_0 \frac{\partial\psi_0}{\partial x_s} d\tau = 1/2\int x_r^n x_s^p \frac{\partial}{\partial x_s}\psi_0^2 d\tau$$
$$= 1/2\int \frac{\partial}{\partial x_s}(x_r^n x_s^p\psi_0^2)d\tau - \frac{p}{2}\int x_r^n x_s^{p-1}\psi_0^2 d\tau$$
$$= -\frac{p}{2}\overline{x_r^n x_s^{p-1}}$$

La première intégrale est en effet nulle à cause des limites d'intégration

$$H_0\sum_{s=1}^{\nu} x_s^n = \sum_{s=1}^{\nu} H_0 x_s^n = \sum_{s=1}^{\nu}\left[x_s^n H_0 - k\left(n x_s^{n-1}\frac{\partial}{\partial x_s} + \frac{n(n-1)}{2}x_s^{n-2}\right)\right]$$

en effet

$$H_0 x^n = x^n H_0 - k\left(n x^{n-1}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n(n-1)}{2}x^{n-2}\right)$$

cette formule se déduisant de celle de J. Barriol et J. Régnier (1) en faisant $\nu = 1$ (formule 5).

***

Nous tenons tout particulièrement à remercier M. Jean Barriol qui a bien voulu diriger l'ensemble de ce travail.

Nous remercions M. Jean Chapelle, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a mis à notre disposition la machine à calculer grâce à laquelle les calculs numériques ont été effectués.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Barriol et J. Régnier. — *C. R. Acad. des Sciences*, t. 237, p. 307-308 séance 27 juillet 1953.
(2) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, Vol. 36, p. 57-65, 1930.
(3) Les moments dipolaires — J. Barriol, Gauthier-Villars, Paris 1957.
(4) E. A. Moelwyn-Hughes. — *Physical Chemistry*, Pergamon Press London, New-York, Paris p. 373 et suivantes 1957.
(5) K. F. Herzfeld and Kl Wolf. — *An der Physik*, 76, p. 71 et 567 1925.
(6) E. G. Wikner et T. P. Das. — *Phys. Rev.* 1957, **107**, 497.
(7) R. M. Sternheimer. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 951.
(8) R. M. Sternheimer. — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1565.
(9) L. Pauling. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **A 114**, 181.
(10) K. Fajans et G. Joos. — *Zeits. für Physik*, 1924, 23, 1.
(11) M. Born et W. Heisenberg. — *Zeits für Physik*, 1924, 23, 388.
(12) J. Tessman, A. H. Kahn et W. Shokley. — *Phys. Rev.*, 1954, **92**, 890.
(13) K. Bockaster. — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 729.
(14) R. A. Buckingham. — *Proc. Roy. Soc.*, London 1937, **A 160**, 94.
(15) J. E. Mayer et M. G. Mayer. — *Phys. Rev.*, 1933, 43, 605.
(16) N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Process in ionic crystal, Oxford* 1948, p. 14.
(17) A. Dalgarno et J. T. Lewis. — *Proc. Roy. Soc.*, London A 240, N° 1221, p. 284.
(18) P. S. Epstein. — *Phys. Rev.*, 1926, 2?, 695.
(19) Ivar Waller. — *Zeitschr. für Physik*, 1926, **38**, 635.
(20) G. Wentzel. — *Zeitschr. für Physik.*, 1926, **38**, 518.
(21) H. R. Hasse. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1930, **26**, 542 et 1931, **27**, 66.
(22) J. Barriol et J. Régnier. — *Journal de Physique et le Radium*, tome 15 juin 1954, p. 528-530.
(23) J. G. Kirkwood. — *Phys.*, Z. 1932, 33, 57.
(24) J. K. Knipp. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1244.
(25) J. C. Slater et J. G. Kirkwood. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 682.
(26) J. P. Vinti. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 813.
(27) Heydweiler. — *Phys. Z.*, 1925, **26**, 526.
(28) C. Cuthbertson et M. Cuthbertson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1911, Série A 84, 13.
(29) J. Barriol et J. Régnier. — *Journ. de Phys. et le Radium*, 1955, **16**, 641.
(30) C. Zener. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 51.

N° 43. — ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR DES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES EN CHAINES DANS LES BONS SOLVANTS

par C. LOUCHEUX, G. WEILL et H. BENOIT.

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg (France).*]

(Manuscrit reçu le 28.4.58.)

SOMMAIRE

Le calcul de Debye donnant l'intensité diffusée en fonction de la direction d'observation est généralisé aux solutions de macromolécules dans un bon solvant.

L'analyse des courbes ainsi obtenues permet de déterminer le coefficient a de la loi de viscosité. On peut aussi, dans ce cas, déterminer la polydispersité de l'échantillon par étude du comportement asymptotique de P^{-1} (θ).

Cette méthode est appliquée à un échantillon de polystyrolène (M = 9.000.000) en solution dans le benzène et à titre de comparaison dans le cyclohexane à 34 °C. La vérification expérimentale est satisfaisante.

Partie théorique.

L'étude théorique de la diffusion de la lumière par une solution monodispersée de chaîne de Gauss a été effectuée par P. Debye [1] qui a pu calculer entièrement la répartition angulaire de la lumière diffusée par les chaînes en fonction d'un seul paramètre, par exemple leur rayon de giration.

Ces calculs ont été généralisés aux solutions polydisperses de chaînes de Gauss par Zimm [2] et l'un de nous [3].

On sait cependant depuis les travaux de Flory [4], Zimm, Stockmayer et Fixmann [5] en particulier que les chaînes réelles n'obéissent à la statistique de Gauss que dans des cas très particuliers à savoir quand les interactions entre chaînons éloignés s'annulent. Flory [4] a appelé solvant Θ les solvants dans lesquels la statistique de Gauss est valable; ce sont toujours des mauvais solvants, les dimensions moléculaires y sont faibles et ils sont peu utilisés pour faire des études de diffusion de la lumière.

Il était intéressant d'essayer de généraliser les résultats obtenus sur les chaînes de Gauss, aux chaînes réelles, c'est-à-dire aux chaînes dont la statistique est modifiée par les interactions à longue distance. Malheureusement ce problème est beaucoup plus difficile à résoudre. Peterlin [6] en a donné une première solution dans laquelle il utilise comme modèle la chaîne continue de Porod et Kratky [7] mais les formules qu'il utilise ne permettent pas de mettre en évidence le comportement asymptotique de P(θ) ce qui les rend assez difficilement maniables.

Plus récemment B.O. Ptitzyn [8] et l'un de nous [9] ont donné à ce problème une solution approchée que l'on peut résumer ainsi.

On suppose que dans un bon solvant le carré moyen l^2 de la distance entre deux chaînes i et $i + p$ est donné quel que soit p par la formule :

$$l^2 = b^2 p^{\mu}$$

où b et μ sont deux paramètres dépendant du couple soluté-solvant considéré. Dans un solvant Θ, $\mu = 1$. Quand la chaîne s'allonge et prend des configurations de plus en plus voisines de celles d'un bâtonnet rigide μ tend vers 2. Le fait que dans un bon solvant μ soit différent de 1 modifie évidemment la loi de probabilité qui caractérise la répartition des distances entre deux chaînons; nous admettrons cependant que l'on peut négliger cet effet et nous écrirons que la probabilité, pour que la distance entre les chainons i et $i\ \ p +$ soit comprise entre l et $l + dl$, est donnée par la formule :

$$w(l)dl = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3r^2}{2l^2}} 4\pi l^2 dl \tag{1}$$

Grâce à ces hypothèses on obtient pour la quantité P(θ) qui caractérise la répartition angulaire de la lumière diffusée l'expression :

$$P(\theta) = 2/N^2 \int_0^N (N-p)e^{-\frac{h^2l^2}{6}} dp \tag{2}$$

en appelant N le degré de polymérisation de l'échantillon considéré et h la quantité $(4\pi/\lambda) \sin \theta/2$ (λ longueur d'onde de la lumière utilisée, θ angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé).

L'intégrale qui figure dans cette expression n'étant

pas calculable, nous posons $v = h^2b^2N^\mu/6$, $\varepsilon = 1/\mu$ et nous mettons $P(\theta)$ sous forme de deux développements en série, l'un valable pour les petites valeurs de v soit :

$$P(\theta) = 1 - \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon+1)(2\varepsilon+1)}v + \ldots + \frac{(-1)^p}{p!}\frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon+p)(2\varepsilon+p)}v^p \quad (3)$$

l'autre, au contraire, valable pour les grandes valeurs de cette variable, soit :

$$P(\theta) = 2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)v^{-\varepsilon} - 2\varepsilon\Gamma(2\varepsilon)v^{-2\varepsilon} + 2\varepsilon^2v^{-2}e^{-v}\left[1 + \frac{3(\varepsilon-1)}{v} + \ldots\right] \quad (4)$$

où Γ représente la fonction gamma.

a) *Étude théorique d'un milieu monodispersé.*

Ces expressions permettent de calcules $P(\theta)$ pour toutes les valeurs de θ. Elles donnent pour le rayon de giration des molécules la valeur

$$\overline{R^2} = b^2N^\mu \frac{1}{(1+\mu)(2+\mu)} \quad (5)$$

déjà signalée par PETERLIN ([8]).

Il est intéressant d'étudier le comportement asymptotique de la fonction $P(\theta)$ ou plutôt de $P^{-1}(\theta)$. On obtient aisément à partir de l'équation 4 et pour les grandes valeurs de v :

$$P^{-1}(\theta) = N\left(\frac{h^2b^2}{6}\right)^\varepsilon \frac{1}{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)} + \frac{1}{2\varepsilon}\frac{\Gamma(2\varepsilon)}{[\Gamma(\varepsilon)]^2} \quad (6)$$

la courbe n'admet plus d'asymptote mais a une branche asymptotique en $(h^2)^\varepsilon$. Sa concavité est donc dirigée vers le bas. Comme au départ, la concavité est dirigée vers le haut ([11]), la courbe $P^{-1}(\theta)$ fonction de h^2 présente donc toujours un point d'inflexion qui peut d'ailleurs être très peu prononcé.

Si, au lieu d'utiliser pour variable h^2, on utilise $(h^2)^\varepsilon$, on obtient cette fois une droite asymptote qu'il est évidemment plus facile de déterminer; elle coupe l'axe des y au point d'ordonnée :

$$\frac{1}{2\varepsilon}\frac{\Gamma(2\varepsilon)}{[\Gamma(\varepsilon)]^2} = F(\varepsilon) \text{ et a pour pente } \frac{1}{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)} = G(\varepsilon)$$

A titre d'exemple, nous avons tracé (fig. 1) pour $\varepsilon = 0{,}8$ ($\mu = 1{,}25$), les courbes $P^{-1}(\theta)$ fonction de v et fonction de $v^{0,8}$. Ces courbes, qui sont tracées, rappelons le, dans le cas d'un milieu monodispersé, se rapprochent rapidement de leurs branches asymptotiques avec lesquelles elles sont pratiquement confondues pour les valeurs de $P^{-1}(\theta)$ supérieures à 4. On voit aussi que la courbe en v est pratiquement linéaire pour les faibles valeurs de v. Ceci conduit, si l'on néglige la correction que nous venons d'apporter, à assimiler le système à un milieu polydispersé obéissant à la répartition de FLORY, c'est-à-dire à un milieu pour lequel M_n, M_p et M_z sont dans le même rapport que les nombres 1, 2, 3. Le représentation en v^ε montre beaucoup mieux la ressemblance avec le milieu monodispersé de chaînes de Gauss.

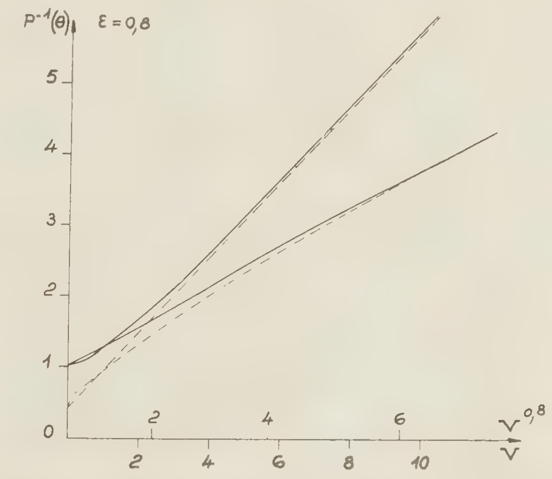


Fig. 1. — Valeurs théoriques de $P^{-1}(\theta)$ dans le cas où $\varepsilon = 0{,}8$. Courbe inférieure en fonction de v, courbe supérieure en fonction de $v^{0,8}$. Les courbes en pointillé représentent le comportement asymptotique de ces fonctions.

Ces considérations fournissent une méthode simple pour déterminer ε; en effet, si l'on porte $\log P(\theta)$ ou ce qui revient au même, $\log I$, où I est l'intensité diffusée, en fonction de $\log(\sin^2\theta/2)$, les points se grouperont sur une courbe ayant une partie linéaire pour les grandes valeurs de $\sin^2\theta/2$, dont la pente est égale à ε.

Ayant ainsi déterminé ε, il est avantageux de retracer $P(\theta)$ en fonction de $(\sin^2\theta/2)^\varepsilon$, et de vérifier que l'ordonnée à l'origine de l'asymptote a bien la valeur $F(\varepsilon)$, ceci évidemment uniquement dans le cas d'un milieu monodispersé. De la pente de cette asymptote on peut aussi déduire les dimensions moléculaires. En effet, si on norme en prenant comme unité l'ordonnée à l'origine, et si on appelle p la pente de l'asymptote, l'écart quadratique moyen $\overline{L^2}$ entre les extrémités de la chaîne est donné par l'expression :

$$\overline{L^2} = \frac{6\lambda^2}{16\pi^2}p^\mu\left[\frac{\Gamma(2\varepsilon)}{\Gamma(\varepsilon)}\right]^\mu \quad (7)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu considéré. Pour faciliter l'uitlisation de ces

formules, nous avons rassemblé dans un tableau les valeurs de F(ε), de G(ε) et de $\left[\frac{\Gamma(2\varepsilon)}{\Gamma(\varepsilon)}\right]^{1/\varepsilon}$ pour des valeurs de ε comprises entre 1 et 0,5.

ε	μ	F(ε)	G (ε)	$\left[\frac{\Gamma(2\varepsilon)}{\Gamma(\varepsilon)}\right]^{1/\varepsilon}$
—	—	—	—	—
1	1	0,5	0,5	1
0,95	1,05	0,476	0,510	0,929
0,90	1,11	0,453	0,520	0,858
0,85	1,18	0,432	0,529	0,788
0,80	1,25	0,412	0,537	0,718
0,75	1,33	0,393	0,544	0,649
0,70	1,43	0,376	0,550	0,581
0,65	1,54	0,360	0,555	0,513
0,60	1,67	0,345	0,560	0,447
0,55	1,82	0,331	0,562	0,382
0,5	2	0,318	0,564	0,318

L'approximation que nous avons utilisée est valable quand μ est voisin de 1. Il était pourtant intéressant de voir l'erreur introduite par cette approximation dans un cas extrême où elle n'est plus valable, à savoir celui où μ = 2. Ce cas correspond à un bâtonnet sur lequel la répartition des centres diffusants serait donnée par une loi de Gauss et n'a évidemment aucune réalité physique. On trouve pour $P^{-1}(\theta)$ en posant $L^2 = b^2N^2$, un comportement asymptotique de la forme

$$P^{-1}(\theta) = \frac{1}{2\pi} + \frac{hL}{\sqrt{6\pi}} = \frac{1}{6,28} + \frac{hL}{4,35} \quad (8)$$

alors que la formule valable pour un bâtonnet réel ([12]) donne :

$$P^{-1}(\theta) = \frac{2}{\pi^2} + \frac{hL}{\pi} = \frac{1}{4,93} + \frac{hL}{3,14} \quad (9)$$

Ces deux expressions ont la même forme avec des coefficients numériques assez voisins. L'erreur introduite par notre approximation n'étant pas tellement élevée dans ce cas extrême, il semble bien que l'on puisse la tenir pour négligeable dans les cas usuels, c'est-à-dire ceux où μ est compris entre 1 et 1,3.

b) *Cas d'un système polydispersé.*

Comme il est rare d'avoir affaire à un système monodispersé, nous avons étudié l'effet de la polydispersité sur la répartition angulaire de l'intensité diffusée en employant la même méthode que dans le cas des chaînes de Gauss. On a, si l'on appelle $f(N)$ la fonction de distribution en poids caractérisant l'échantillon, la formule tout à fait générale établie par Zimm :

$$P(\theta) = \frac{1}{N_p} \int_0^\infty N f(N) P_N(\theta) dN \quad (10)$$

où $P_N(\theta)$ est la fonction de répartition angulaire de l'intensité lumineuse diffusée par un polymère de degré de polymérisation N, et N_p le degré de polymérisation moyen en poids.

A partir de cette formule, on montre que le rayon de giration moyen obtenu par détermination de la pente initiale dans la représentation classique, est celui d'une molécule ayant pour degré de polymérisation la valeur moyenne :

$$N = \left[\frac{1}{N_p} \int_0^\infty N^{\mu+1} f(N) dN\right]^{1/\mu} \quad (11)$$

Cette valeur n'est pas une moyenne « Z ».

Pour étudier le comportement asymptotique de la courbe expérimentale on se limitera aux grandes valeurs de $\sin^2 \theta/2$ et, en posant $u = h^2b^2/6$, l'utilisation de la formule (4) conduit à écrire :

$$P(\theta) = \frac{1}{N_p} \frac{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)}{u^\varepsilon} \int_0^\infty f(N) \frac{dN}{N} - 2\varepsilon\Gamma(2\varepsilon)$$

soit, en utilisant les propriétés de la fonction $f(N)$

$$P(\theta) = \frac{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)}{N_p} \frac{1}{u^\varepsilon} - \frac{2\varepsilon\Gamma(2\varepsilon)}{u^{2\varepsilon}(N_n N_p)}$$

où N_n est le degré de polymérisation moyen en nombre.

On en déduit :

$$P^{-1}(\theta) = \frac{N_p}{N_n} \frac{\Gamma(2\varepsilon)}{2\varepsilon[\Gamma(\varepsilon)]^2} + \left(\frac{h^2b^2}{6}\right)^\varepsilon \frac{N_p}{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)}$$

On voit donc que le milieu polydispersé a un comportement asymptotique similaire à celui du milieu monodispersé; la détermination de ε obtenue par étude de la courbe log I en fonction de log ($\sin^2 \theta/2$) est donc exacte quelle que soit la polydispersité du milieu.

Enfin, si l'on utilise la représentation en $(\sin^2 \theta/2)^\varepsilon$, l'asymptote obtenue permet de trouver exactement les mêmes informations que dans le cas des chaînes de Gauss, à savoir M_n la masse moléculaire moyenne en nombre et les dimensions d'un polymère ayant ce poids moléculaire.

Partie expérimentale.

La méthode que nous venons d'exposer permet donc, en principe, de déterminer le paramètre μ et d'interpréter les résultats de diffusion de la lumière quand μ est différent de l'unité.

La seule autre méthode qui permette d'atteindre μ est l'étude de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire. Flory a montré en effet, que la viscosité est liée à l'écart quadratique moyen

$\overline{L^2}$ et à la masse moléculaire M par la formule

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{L^2})^{3/2}}{M}$$

où Φ est une constante universelle.

Si on admet que L est lié à la masse par la formule :

$$\overline{L^2} = \text{Cte} . M^{\mu}$$

on obtient pour $[\eta]$ la loi:

$$[\eta] = KM^{\frac{3\mu}{2} - 1}$$

Si on compare à la formule empirique :

$$[\eta] = KM^{a}$$

on a immédiatement :

$$\mu = \frac{2(a + 1)}{3}$$

On voit qu'en choisissant un couple polymère-solvant pour lequel a, et, de ce fait, μ, est bien connu, il sera possible de comparer les valeurs de μ obtenues par diffusion de la lumière et par viscosité, et d'utiliser cette valeur (de μ) pour interpréter les résultats expérimentaux.

a) *Étude du couple polystyrène-benzène.*

Notre choix s'est fixé sur le polystyrolène qui est un des polymères les mieux étudiés. On sait en particulier que le benzène est un bon solvant de ce polymère car la loi de viscosité correspondante se met bien sous la forme $[\eta] = KM^{a}$, les valeurs de a étant comprises, suivant les auteurs, entre 0,7 et 0,8 [13].

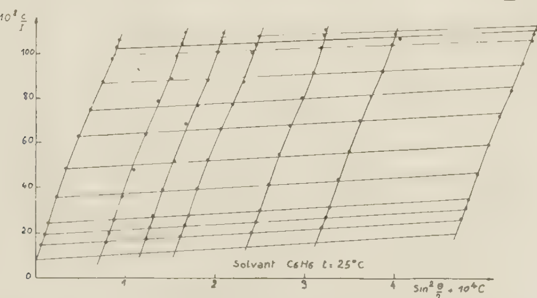


Fig. 2. — Résultats de l'étude de l'intensité diffusée par l'échantillon de polystyrolène en solution dans le benzène à différentes concentrations et extrapolation à concentration et angle nuls.

Comme il est nécessaire que les dimensions du polymère soient très élevées pour que $P(\theta)$ atteigne son comportement asymptotique, nous avons utilisé la fraction de masse moléculaire la plus élevée, d'un autopolymère obtenu à température ordinaire et en présence d'un inhibiteur. Sa masse est de $9 \pm 1 . 10^{6}$ et sa viscosité dans le benzène est de 867 cgs.

Nous avons effectué une série de mesures de $I(\theta)$ pour des concentrations allant de 36 à $470 . 10^{-6}$ g/cm^3 et en utilisant la raie verte du mercure ($\lambda = 5\,460$ Å). Les mesures aux grands angles sont difficiles car l'intensité diffusée est faible. La figure 2 montre le diagramme obtenu en utilisant la méthode classique de Zimm.

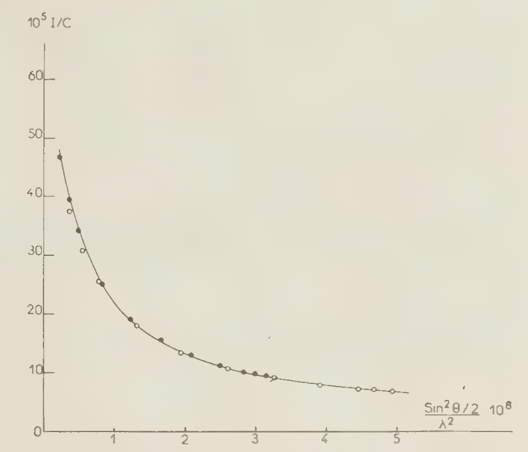


Fig. 3. — Etude de la variation de l'intensité diffusée I à une concentration donnée c en fonction de $\sin^2 \theta/2$
● $\lambda = 546$ mμ.
○ $\lambda = 436$ mμ.

Nous avons vérifié que les points obtenus en utilisant la raie violette du mercure ($\lambda = 4\,358$ Å) qui permet d'atteindre des valeurs plus élevées de $P^{-1}(\theta)$, se plaçaient bien sur les courbes précédentes. La figure 3 montre la courbe obtenue en reportant I/C en fonction de $\frac{\sin^2 \theta/2}{\lambda^2}$ pour une concentration

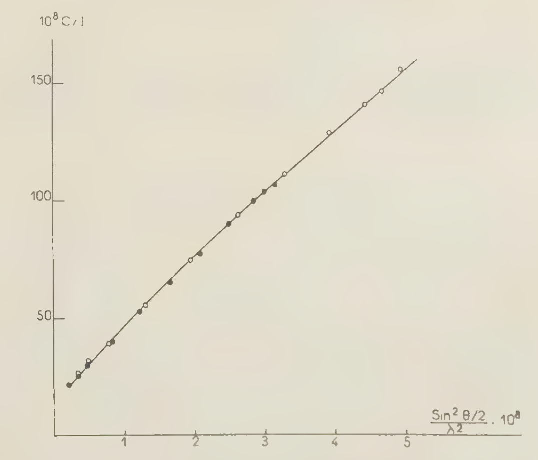


Fig. 4. — Graphique obtenu en reportant en ordonnée non plus I comme sur la figure 3, mais la quantité 1/I.

donnée, et les deux longueurs d'onde mentionnées. La figure 4 montre la courbe obtenue en reportant

la quantité c/I comme on le fait habituellement au lieu de I/c, pour ces deux mêmes longueurs d'onde. Cette représentation est moins significative que la précédente car les valeurs de l'intensité diffusée sont faibles aux grands angles. Comme il fallait s'y attendre, la concordance est excellente, et montre que, quelles que soient les dimensions moléculaires, on reste, pour une molécule en chaîne, dans l'approximation de Debye.

Pour déterminer ε nous avons, comme il a été suggéré, reporté log I en fonction de log $\sin^2 \theta/2$; on obtient pour les valeurs de θ comprises entre 100 et 150°, des droites dont la pente varie avec la concentration.

Afin de rendre la détermination de ε aussi précise que possible, nous avons déterminé pour chaque valeur de c la pente de cette droite par la méthode des moindres carrés.

La figure 5 reproduit les résultats ainsi obtenus en fonction de la concentration et donne un ordre

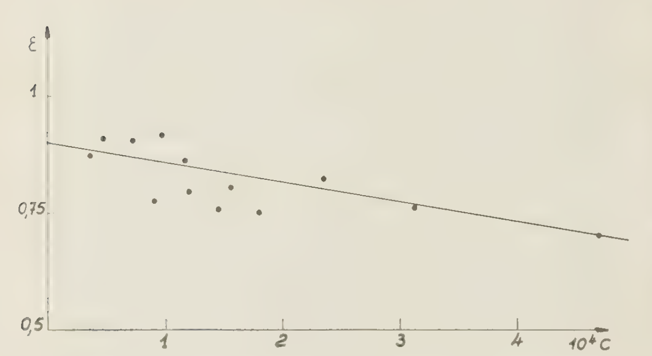


Fig. 5. — Détermination de la valeur de ε extrapolée à concentration nulle.

de grandeur de la limite d'erreur. On obtient par extrapolation à concentration nulle $\varepsilon = 0{,}90$, soit pour le coefficient a de la loi de viscosité la valeur :

$$a = 0{,}67.$$

Ce résultat est donc assez satisfaisant étant donné le manque de précision et fournit une confirmation des hypothèses avancées.

Il faut remarquer que, lorsque notre méthode peut s'appliquer, elle est beaucoup plus rapide que le procédé qui consiste à fractionner, puis à mesurer sur chaque fraction $[\eta]$ et M. Ayant ainsi déterminé ε, nous avons reporté sur le même graphique $\mathrm{P}^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ et en fonction de $(\sin^2 \theta/2)^\varepsilon$ (fig. 6).

Dans cette dernière représentation, il est très facile de tracer une asymptote. Si on avait interprété les variations de $\mathrm{P}(\theta)$ sans tenir compte de l'effet de volume, on aurait été conduit à attribuer à l'échantillon une polydispersité beaucoup trop élevée. L'interprétation correcte des résultats donne la valeur 0,85 pour l'ordonnée à l'origine de l'asymptote obtenue en traçant $\mathrm{P}^{-1}(\theta)$ en fonction de $(\sin^2 \theta/2)^\varepsilon$; ce qui, par application des résultats mentionnés dans le tableau, donne :

$$\frac{\mathrm{M}_p}{\mathrm{M}_n} = 1{,}9$$

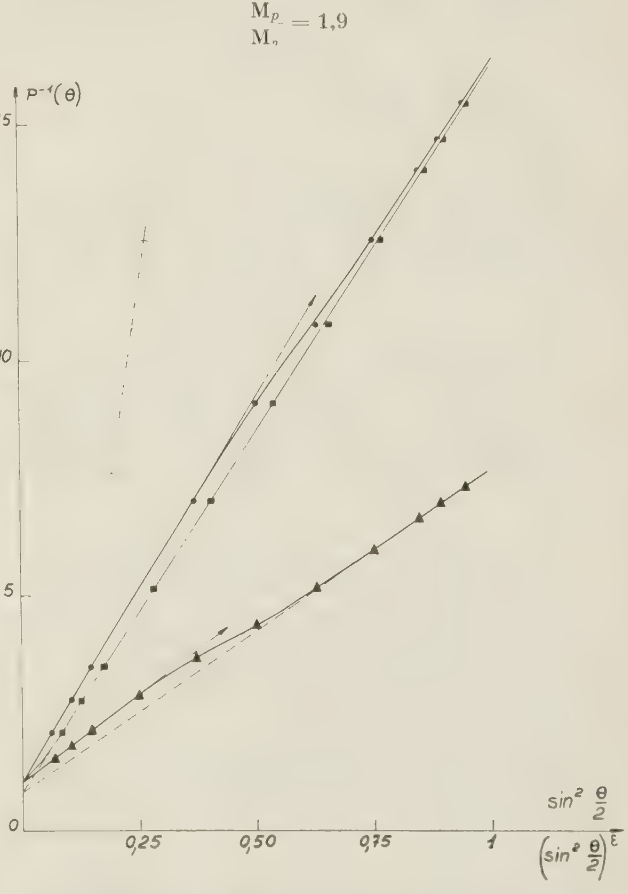


Fig. 6. — Valeurs de $\mathrm{P}^{-1}(\theta)$ extrapolées à concentration nulle
● Résultat dans le benzène en fonction de $\sin^2 \theta/2$.
■ Résultats dans le benzène en fonction de $(\sin^2 \theta/2)^{0,9}$.
▲ Résultats dans le cyclohexane en fonction de $\sin^2 \theta/2$.

Il semble donc que le fractionnement soit plus efficace qu'on ne le croit généralement et que l'absence de concavité vers le haut soit due à l'effet de volume et non à la polydispersité.

L'utilisation complète des résultats expérimentaux conduit aux valeurs numériques suivantes :

$$\mathrm{M}_p = 9\,.\,10^6 \qquad \mathrm{M}_n = 4{,}75\,.\,10^6$$
$$(\overline{\mathrm{L}^2_n})^{1/2} = 3000 \text{ Å}$$
$$(\mathrm{L}^2_{in})^{1/2} = 5100 \text{ Å}$$

Dans cette formule $\overline{\mathrm{L}^2}_{in}$ est une moyenne qui doit être supérieure à la moyenne « Z ». On peut en déduire la moyenne correspondante pour les masses, soit

M_{in} et on a $M_{in}/M_n = 2{,}6$ ce qui confirme la faible polydispersité de l'échantillon. Il était intéressant de comparer l'écart quadratique moyen L^2_{in} à celui que l'on peut tirer de la viscosité en utilisant la formule de FLORY. On trouve avec $\Phi = 2{,}1.10^{23}$ cgs et en prenant pour M la valeur M_n trouvée, soit $4{,}75.10^6$, $(L^2_v)^{1/2} = 2\,700$ Å. L'ordre de grandeur de la valeur ainsi obtenue est tout à fait correct. Cependant notre méthode de calcul aurait dû nous conduire à une valeur supérieure à L_n alors que c'est le contraire que nous obtenons.

Ce désaccord peut s'expliquer par l'incertitude sur la détermination expérimentale de Φ et peut être par le fait que les expériences de viscosité n'ont pas été effectuées à gradient nul.

b) *Cas du solvant* Θ.

On sait que dans le cyclohexane à 34 °C le polystyrolène est une chaîne de Gauss. Nous avons donc repris les mesures de diffusion de la lumière dans ces conditions, pour voir si, d'une part on trouve bien $\mu = 1$ et si, d'autre part, le rapport M_p/M_n a la même valeur que dans le benzène. La figure 7 montre l'ensemble des résultats obtenus aux différentes concentrations, tandis que sur la figure 6 nous avons tracé $P^{-1}(\theta)$ extrapolé à concentration nulle. Malgré nos efforts il n'a pas été possible d'utiliser le même procédé pour calculer ε, les valeurs de $P(\theta)$ étant trop faibles et la précision insuffisante. On remarque cependant que la courbe extrapolée est parfaitement linéaire pour les angles de 100 à 150°, ce qui correspond bien à $\varepsilon = 1$. Comme on le voit sur la figure 6 M_p/M_n a, aux erreurs d'expérience près, la même valeur dans ce solvant que dans le benzène. On tire de même que précédemment

$$M_p/M_n = 1{,}7 \qquad \text{et} \qquad M_n = 5{,}2.10^6$$
$$(\overline{L^2_n})^{1/2} = 2100 \text{ Å} \qquad (\overline{L^2_z})^{1/2} = 3500 \text{ Å}$$

ce qui permet de calculer M_z et de décrire la polydispersité de l'échantillon à l'aide des 3 rapports :

$$M_p/M_n = 1{,}8 \pm 0{,}1 \qquad M_z/M_n = 2{,}78 \qquad M_{in}/M_n = 2{,}60.$$

Nous rappelons que d'après sa définition M_{in} devrait être, théoriquement, légèrement supérieur à M_z.

Pour compléter cette étude nous avons mesuré la viscosité intrinsèque de l'échantillon dans le cyclohexane à 34 °C; on trouve $[\eta] = 300$, ce qui conduit par le même procédé que précédemment à un écart quadratique moyen viscosimétrique $(\overline{L^2_v})^{1/2} = 1\,950$ Å valeur également un peu inférieure à $(\overline{L^2_n})^{1/2}$.

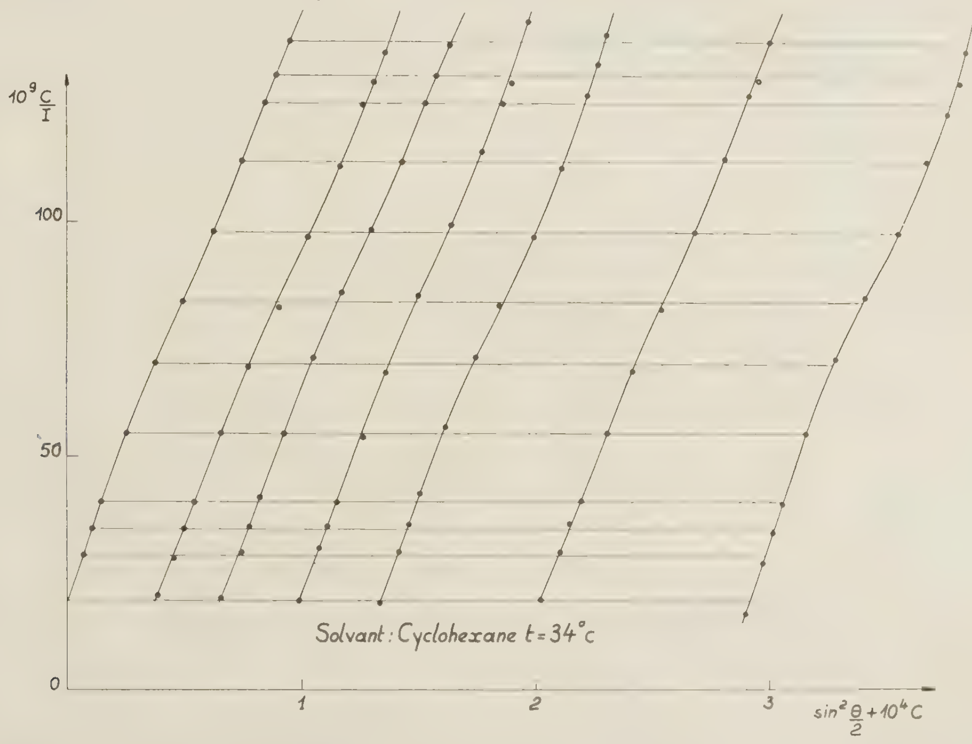


Fig. 7. — Résultats de la diffusion par le polystyrolène en solution dans le cyclohexane à 34 °C.

Conclusion.

Cette étude montre les résultats que peut fournir l'analyse détaillée des courbes obtenues dans l'étude de la diffusion de la lumière. Dans des cas favorables comme celui que nous venons d'étudier, on peut obtenir en une seule expérience le coefficient *a* de la loi de viscosité, les dimensions moléculaires et la caractérisation de la polydispersité de l'échantillon par 3 valeurs moyennes. Bien que la correction d'effet de volume que nous avons introduite ne soit pas absolument rigoureuse, il semble que dans la plupart des cas elle permette de rendre compte correctement de l'expérience et qu'elle augmente considérablement nos possibilités d'interprétation. Il serait évidemment commode de pouvoir savoir à partir de quelles dimensions moléculaires on peut confondre la tangente à l'extrémité de la courbe avec son asymptote. Il est difficile de répondre à cette question. On peut dire cependant que pour déterminer ε de façon très précise il faut monter effectivement à des valeurs très élevées de $P^{-1}(\theta)$, au moins supérieures à 10.

Remarquons cependant que si la méthode de détermination de ε ne présente pas une grande généralité, la représentation qui consiste à tracer $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $(\sin^2\theta/2)^{\varepsilon}$ permet d'estimer correctement la polydispersité quand on n'est pas dans un solvant Θ, et que l'on connaît déjà le coefficient *a* de la loi de viscosité. Dans ce cas la méthode n'est plus limitée aux polymères de masse très élevée comme celui que nous avons étudié; en effet les courbes théoriques de la figure 1 montrent que le comportement asymptotique est pratiquement atteint dès que $P(\theta)$ devient supérieur à 4

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Debye. — *J. Appl. Phys.*, 1944 **15**, 338.
(2) B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1099.
(3) H. Benoit. — *J. Pol. Sci.*, 1953, **11**, 507.
(4) P. J. Flory. — *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, 1953.
(5) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer et M. Fixmann. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1716.
(6) A. Peterlin. — *J. Pol. Sci.*, 1953, **10**, 425.
(7) O. Kratky et G. Porod. *Rec. Trav. Chim.*, 1949, (**68**), 1106.
(8) O. B. Ptitzyn. — *J. Phys. Chem. URSS.*, 1957, **31**, 1091.
(9) H. Benoit. — *C. R. Ac. Sci.*, 1957, **245**, 2244.
(10) A. Peterlin. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2464.
(11) H. Benoit et P. Doty. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 958.
(12) A. Holtzer. — *J. Pol. Sci.*, 1955, **17**, 432.
(13) W. Hahn, W. Muller et R. V. Webber. — *Makr. Chem.*, 1957, **21**, 134.

N° 44. — ACTION DES RADIATIONS IONISANTES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE PERMANGANATE

par Gabriel SIMONOFF

(Institut de Physique nucléaire, Orsay.)

(Manuscrit reçu le 22.5.58.*)*

SOMMAIRE

On s'est efforcé de préciser le terme de la réduction du permangante, en introduisant la notion de valence moyenne à laquelle se trouvent les produits de réduction après irradiation. On a pu montrer ainsi que le permanganate n'était jamais réduit en totalité jusqu'au stade Mn^{++}, quelle que soit l'acidité comprise entre H_2SO_4 0,01 N et H_2SO_4 8 N.

Ce système se différencie des autres systèmes réductibles étudiés jusqu'ici par le fait que les radicaux OH ne réoxydent pas Mn^{++} en raison de la réaction :

$$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{++} + 4\,OH^- \rightarrow 5\,MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Dans les conditions où le rendement est maximum on a trouvé une valeur de 14 équivalents par 100 eV. Elle s'explique si on fait l'hypothèse que chaque radical OH réduit 3 équivalents. On a essayé de vérifier cette hypothèse en captant les radicaux OH par addition de benzène.

Introduction.

Les solutions aqueuses diluées soumises à l'action des rayonnements de grande énergie, tels que les rayons γ ou α, sont le siège de réactions d'oxydo-réduction. En effet, les premières étapes de la radiolyse conduisent à l'ionisation et l'excitation des molécules d'eau, puis à la décomposition ou neutralisation des ions qui donnent naissance à la formation de radicaux libres OH et d'atomes H [1].

On admet généralement que les radicaux OH provoquent des oxydations et que les atomes H sont responsables des réductions.

Toutefois, dans les régions de forte densité d'ionisation (fin de parcours des électrons), la concentration locale en radicaux libres étant élevée, ils se combinent de préférence entre eux suivant :

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$
$$H + H \rightarrow H_2$$

le soluté intervenant peu dans ces régions car sa concentration relative est ici trop faible [2].

On peut donc considérer que la solution irradiée contient en plus du soluté, des radicaux OH, des atomes H, de l'eau oxygénée et de l'hydrogène moléculaire.

D'autre part, les solutés constitués de composés minéraux à potentiels d'oxydo-réduction élevés (supérieurs à 1 volt environ) tels que les ions cériques [3, 4, 5], le bichromate [5, 6], les sels thalliques [5, 7] et cobaltiques [5] sont réduits par l'eau oxygénée en chimie minérale.

Par suite, lorsqu'on irradie des solutions diluées de ces composés, les rendements de réduction correspondent d'une part à leur interaction avec l'eau oxygénée formée et d'autre part à l'excès ou au défaut de la réduction par les atomes H sur l'oxydation par les radicaux OH [5, 8].

Cependant, pour la réduction des ions vanadates (polyvanadates) [9], dans certaines conditions spéciales, on trouve un rendement plus grand que celui prévu d'après les considérations qui viennent d'être exposées.

Mais en ce qui concerne les solutés réductibles, le permanganate se classe tout à fait à part puisque son rendement de réduction est encore nettement supérieur au précédent [3]. C'est cette particularité qui nous a conduit à étudier de plus près ce système.

On peut rappeler quelques propriétés d'oxydo-réduction des différentes valences du manganèse.

L'anion MnO_4^- est stable en milieu acide et dans ce milieu, les potentiels d'oxydo-réduction (*) des systèmes :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O \qquad E_o = +\,1{,}51\ V.$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2\,H_2O \qquad E_o = +\,1{,}695\,V.$$

sont élevés. Ils vont nettement dans le sens de la réduction du permanganate.

En particulier, dans les conditions mentionnées, la réduction par l'eau oxygénée est bien connue, et conduit à Mn^{++} si l'acidité est suffisante :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O + 5O_2$$

Les ions correspondant aux valences 6 (manganate) ou 5 (hypomanganate) du manganèse, qui peuvent

(*) Note : Les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction sont données d'après Latimer [10]; toutefois, les conventions de signes utilisées sont celles ayant cours en Europe.

se produire dans nos solutions par réduction limitée de MnO_4^- par le rayonnement sont instables en milieu acide et se dismutent très facilement.

$$3MnO_4^{=} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$$
$$2MnO_4^{\equiv} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + MnO_4^{=} + 2H_2O$$

Ils conduisent au MnO_2 qui précipite. Celui-ci est très peu soluble même en milieu très acide.

Cependant MnO_2 est assez facilement réductible en Mn^{++} comme le montre le potentiel d'oxydo-réduction du système en milieu acide :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O$$
$$Eo = + 1{,}23 \text{ V.}$$

En ce qui concerne l'ion Mn^{++} son oxydation en solution aqueuse est assez difficile, la valeur du potentiel normal pour le système :

$$Mn^{+++} + e^- \rightarrow Mn^{++}$$

étant :

$$Eo = + 1{,}5 \text{ V.}$$

L'ion Mn^{+++} est très fragile; il est hydrolysé avec précipitation de bioxyde hydraté par dismutation en solution acide.

$$2Mn^{+++} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + Mn^{++} + 4H^+$$

En solution très acide, cette réaction n'est pas complète et les ions Mn^{++} et Mn^{+++} subsistent en équilibre.

D'après les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des systèmes, il semblerait que dans nos solutions, l'oxydation des ions Mn^{++} formés lors de l'irradiation pourrait se faire par le permanganate lui-même ([10]).

Historique.

C'est en mesurant le coefficient d'absorption de rayons X dans diverses solutions que Chamberlain a observé pour la première fois la décomposition du permanganate par les rayons ionisants.

Clark et Pickett ([11]) ont indiqué ensuite que cette réduction s'arrêtait au stade du bioxyde de manganèse insoluble. La nature exacte du terme final de la réduction semble être restée difficile à préciser dans les travaux ultérieurs et les données sont contradictoires.

La première étude quantitative due à Clark et Coe ([3]), a été conduite avec des rayons X d'environ 20 KeV, en présence d'air. D'après ces auteurs le produit de la réduction dépend du pH de la solution. Pour une acidité de la solution inférieure à H_2SO_4 0,1 N, le produit final serait MnO_2, alors que pour une acidité H_2SO_4 supérieure à IN ce serait Mn^{++}; enfin pour une acidité intermédiaire le terme de la réduction serait un mélange de MnO_2 et Mn^{++}.

Pour une solution $KMnO_4$ $4{,}10^{-4}$ M et H_2SO_4 N, Clark et Coe ont trouvé un rendement $G = 11{,}2$ en équivalents pour 100 eV.

L'étude, plus récente, de Vesselovsky, Zalkind, Miller et Aladjalova ([12]), entreprise avec une source de radio-cobalt de 80 curies, montre également la variation du terme de la réduction avec la concentration en acide sulfurique.

C'est ainsi que pour une solution H_2SO_4 0,8 N, la réaction de réduction conduit à un mélange de MnO_2 et $MnSO_4$; alors que pour une solution égale ou supérieure à 2 N en H_2SO_4, les auteurs pensent réduire jusqu'aux ions manganeux seuls, sans MnO_2. L'explication donnée du phénomène serait que la vitesse de réduction de MnO_2 augmente quand le pH décroît. Pour les fortes acidités, le passage par MnO_2 serait trop rapide pour pouvoir être décelé.

Des résultats quantitatifs ont été obtenus pour des solutions $KMnO_4$ 0,0025 N en milieu H_2SO_4 0,8 N et H_2SO_4 2 N. Dans ce dernier cas, le rendement de réduction du permanganate en solution dégazée est $G = 5{,}0$ éq-., le dosimètre chimique au sulfate ferreux utilisé donnant $G = 15{,}5 \pm 0{,}3$ pour 100 eV.

L'influence de l'atmosphère gazeuse a également été étudiée. L'oxygène dissous en quantité correspondant aux solutions normalement aérées, ne modifie pas le rendement. La valeur trouvée ici est donc très inférieure à celle de Clark et Coe (5,0 au lieu de 11,2) obtenue dans des conditions très analogues.

Par contre la saturation de la solution en oxygène gazeux conduit à une diminution de la réduction, alors que la saturation par l'hydrogène gazeux conduit à une augmentation du rendement.

On a :

$G = 4{,}3$ éq. sous atmosphère de O_2
$G = 5{,}5$ éq. sous atmosphère de H_2

De ces résultats, les auteurs ont tiré la conclusion que le processus de réduction de $KMnO_4$ se produit par les radicaux H formés par radiolyse de l'eau sous l'action des rayons γ.

Enfin, un travail tout récent avec les rayons γ du radio-cobalt de Gvosdev et Choubine ([13]) dont seul, le résumé a été publié pour l'instant, donne les résultats d'une étude orientée vers la recherche de l'influence du pH, variant entre 0,4 et 12, sur le rendement de réduction. Celui-ci passerait par un maximum pour $pH = 2{,}05$.

Lanning et Lind ([14]) ont étudié de leur côté l'action des rayons α du radon sur des solutions de permanganate beaucoup plus concentrées que celles utilisées par les auteurs précédents. La réduction conduirait alors aux ions manganeux pour des

solutions de H_2SO_4 N et son rendement croîtrait avec la concentration. Le nombre de molécules de permanganate détruit par paires d'ions $-\frac{M}{N}$ passe de 0,516 pour 0,084 N à 0,864 pour 0,37 N. On peut approximativement transformer ces valeurs en unités G (nombre de molécules transformées pour 100 eV) ici G_{-KMnO_4} varierait de 1,5 à 2,5, ce qui donnerait $G_{éq} = 4,5$ à 7,5 en équivalents si la réduction allait jusqu'à MnO_2 seulement.

Objet du travail.

Un des points importants à élucider à propos de la réduction radiochimique du permanganate est celui du terme précis de cette réduction.

La méthode d'analyse employée par les auteurs précédents consistait à mesurer, par oxydation des ions ferreux, le nombre d'équivalents restant non réduits après l'irradiation. Cette analyse volumétrique ne permet pas de distinguer la valence des composés du manganèse responsable de l'oxydation des ions ferreux. Elle dose aussi bien les ions permanganate restants que par exemple MnO_2 qui aurait pu se former par irradiation. On ne peut donc avoir que des indications qualitatives sur la nature du produit de réduction, basées sur l'observation d'un précipité de MnO_2, ou de la limpidité de la solution.

Pour comprendre le mécanisme de la réduction par le rayonnement, et en particulier le rôle de l'eau oxygénée produite à partir des radicaux OH, il paraissait indispensable de s'assurer quantitativement non seulement du nombre total d'équivalents réduits mais aussi de la *valence moyenne* finalement obtenue (valence 4 : MnO_2 ou valence 2 : Mn^{++} ou valence intermédiaire entre 7 et 2). C'est ce travail que nous avons entrepris pour des solutions de pH différents et de concentration en anions sulfate variables. Pour cela nous avons mesuré à la fois le nombre d'équivalents réduits et le nombre de molécules de $KMnO_4$ réellement disparues.

Nous avons pu montrer que les ions permanganate n'étaient jamais réduits en totalité en ions manganeux, même pour des pH très acides. En fait, les ions manganeux formés réduisent le permanganate en MnO_2. La vitesse de cette réaction, et d'autres réactions intermédiaires de dismutation, comme celle de Mn^{+++} en MnO_2 et Mn^{++} dépend du pH. Cette réaction est responsable de l'effet prolongé que nous avons observé après irradiation, au cours duquel les molécules de permanganate continuent d'être décomposées.

Nous avons essayé en deuxième lieu d'éclaircir le mécanisme de la réduction par les radicaux libres provenant de la radiolyse de l'eau.

Les grands rendements de réduction signalés par les auteurs qui ont étudié la question avant nous, font penser que :

1° les atomes H et les molécules d'eau oxygénée susceptibles de se former par combinaison des radicaux OH, conduisent à la réduction.

2° les radicaux OH aussi pourraient réduire les états d'oxydation supérieurs du manganèse, conformément à l'hypothèse de la réduction de certains oxydants à potentiel d'oxydo-réduction élevé par les radicaux OH, suggérée par HAÏSSINSKY et LEFORT ([15]) et appliquée par ces auteurs aux ions cériques.

Nous avons vérifié cette possibilité par diverses expériences sur des solutions contenant du permanganate et du benzène, en présence et en absence d'air.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I. — Source d'irradiation et dosimétrie.

La source de rayons γ dont nous nous sommes servis, décrite par COTTIN ([16]) est constituée de 90 curies de radio-cobalt.

Pratiquement, l'énergie absorbée était mesurée par dosimétrie au sulfate ferreux (solution de sulfate ferreux 5.10^{-3} M dans H_2SO_4 0,8 N). Le rendement absolu d'oxydation de ce dernier, d'après les déterminations récentes faites, soit par la méthode calorimétrique, soit par la méthode d'ionisation, est égal à $15,6 \pm 0,3$ pour 100 eV ([17]). C'est cette valeur que nous avons utilisée.

Cependant, pour les solutions concentrées en H_2SO_4 (supérieure à 4 N), nous avons fait des corrections de dose en tenant compte du nombre d'électrons par gramme. Dans les conditions habituelles, les solutions irradiées recevaient une dose de l'ordre de 6.10^{18} eV/cm³./heure.

II. — Méthodes chimiques d'analyse.

A. *Préparation des solutions.*

Nous avons utilisé de l'acide sulfurique R.P., du permanganate de potassium R.P., du sulfate ferreux ammoniacal — Merck pour analyse. L'eau était tri-distillée, sur permanganate, puis sur baryte. La conductivité de l'eau de l'ordre de $0,8\ 10^{-6}$ mho.cm^{-1} servait de contrôle pour sa pureté minérale.

B. Dégazage.

La technique de dégazage que nous avons employée est celle qui est utilisée au laboratoire [18]. Elle consiste à piéger la solution à basse température (azote liquide) et à pomper sur la glace jusqu'à un vide de 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure. On isole ensuite le dispositif de dégazage du groupe de pompage et on laisse réchauffer la solution de façon à faire échapper les gaz dissous dans le volume vide qui est au-dessus. Ce procédé est répété plusieurs fois — environ 5 fois pour les solutions d'acidité inférieure à 0,8 N en H_2SO_4 — afin que la concentration en gaz devienne négligeable. On verse alors sous vide une partie de la solution dans les tubes à irradier que l'on scelle. Cette méthode a l'avantage de laisser toujours une solution témoin, identique à la solution irradiée.

C. *Méthodes de dosage et mode opératoire.*

Pour chaque solution irradiée nous avons fait *deux* mesures :

1. *Mesure du nombre de molécules de permanganate disparues par spectrophotométrie à* 525,5 *m*μ.

Le tracé du spectre d'absorption du permanganate à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon a montré que le maximum d'absorption se fait pour la longueur d'onde : 525,5 mμ, le coefficient d'extinction molaire est : 2 440. En se plaçant à cette longueur d'onde on a vérifié que les solutions aqueuses de permanganate à des concentrations allant jusqu'à 5.10^{-4} M, suivent la loi de Beer.

2. *Mesure directe du nombre d'équivalents réduits par spectrophotométrie à* 304 *m*μ.

Clark et Coe [3], Vesselovsky et col. [12] mesuraient le nombre d'équivalents *non réduits*. Ils employaient la même méthode de dosage : titration oxydimétrique du sel de Mohr dont l'excès est titré par retour avec $KMnO_4$ en présence d'orthophénantroline comme indicateur pour le premier groupe d'auteurs, et en son absence pour le second groupe.

Dans notre cas, nous avons été amené une première fois,

a) à prendre une certaine quantité de permanganate témoin et à lui ajouter du sulfate ferreux en excès, puis à mesurer au spectrophotomètre à 304 mμ (longueur d'onde pour laquelle l'absorption de Fe^{+++} est maximum) la densité optique de la solution obtenue par rapport à la solution de sulfate ferreux seule; ce qui a donné le nombre d'ions ferriques formés par cm³, c'est-à-dire le nombre d'équivalents de $KMnO_4$ réduits en Mn^{++}. Ceci nous a permis de vérifier (*) que la densité optique mesurée pour une solution de $KMnO_4$ de titre rigoureusement déterminé par pesée, concorde à moins de 1 % près avec la valeur calculée en prenant 2.175 à $t = 23{,}8$ °C pour le coefficient d'extinction molaire des ions ferriques, dans une solution sulfurique 0,8 N, à 304 mμ. La détermination de ce coefficient a été faite au Laboratoire par Tarrago et correspond bien aux valeurs indiquées dans la littérature [17].

b) à ajouter à une quantité identique de solution irradiée, le même excès de sulfate ferreux que dans le cas de la solution témoin et à mesurer la densité optique de la solution par rapport au sulfate ferreux seul; ce qui a fourni la somme globale des équivalents de la solution, non réduits en Mn^{++} par le rayonnement, c'est-à-dire :

— le permanganate restant,

— le manganèse à des valences intermédiaires entre MnO_4^- et Mn^{++}, si elles se sont formées.

c) à faire la différence entre les valeurs des deux mesures précédentes, ce qui a fourni le nombre d'équivalents réduits par le rayonnement sans préjuger des états de valence.

Par la suite, nous avons toujours mesuré la densité optique de l'échantillon témoin par rapport à celui qui contenait le permanganate irradié, ce qui donne directement la différence de densité optique, et par conséquent le nombre d'équivalents réduits par le rayonnement.

L'exemple suivant illustrera la méthode.

Soit une solution d'acide sulfurique 0,8 N qui contient à l'origine 30.10^{16} molécules de $KMnO_4$ par cm³ de solution et qui absorbe une dose de 10^{16} eV/cm³.

La mesure du rendement en permanganate disparu donne : 2,30.

La détermination par le sulfate ferreux montre que 8,8 équivalents sont réduits par le rayonnement pour une dose de 100 eV.

On obtient alors la valence moyenne de la façon suivante :

1. Si les molécules de $KMnO_4$ disparues étaient réduites en Mn^{++}, c'est-à-dire s'il y avait un écart de 5 électrons (passage du manganèse de la valence 7 à la valence 2), la mesure en équivalents réduits aurait dû nous donner :

$$2{,}30 \times 5 = 11{,}50$$

2. Le fait que nous avons trouvé un rendement inférieur montre que la réduction ne se fait pas jusqu'à Mn^{++} pour toutes les molécules de $KMnO_4$, bien que, pour certaines d'entre elles, le terme Mn^{++} soit possible. Dans l'échantillon irradié il y a donc du manganèse à une ou plusieurs valences intermédiaires entre MnO_4^- et Mn^{++}.

(*) Note : Nous avons préalablement vérifié que les ions Mn^{++} n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

3. Ne possédant aucune indication quantitative concernant le manganèse qui existe sous chaque valence en particulier, nous pouvons néanmoins atteindre la *valence moyenne* à laquelle il se trouve dans la solution.

La réduction, en moyenne, d'une seule valence par molécule de $KMnO_4$ disparue conduirait à une mesure de 2,30 équivalents réduits dans notre cas.

La valeur de 8,8 équivalents réduits, effectivement mesurée montre qu'*en moyenne* le permanganate a été réduit de :

$$\frac{8,8}{2,30} = 3,80$$

valences par molécule disparue.

Le manganèse se trouve donc dans ces molécules à une valence moyenne de :

$$7 - 3,80 = 3,20.$$

III. — Erreurs expérimentales.

L'imprécision de nos mesures expérimentales tient principalement à deux causes :

1. à l'erreur faite sur la dosimétrie de la source dont la limite supérieure peut être évaluée à 2 %.

2. à l'erreur commise lors de la mesure spectrophotométrique, dont la valeur, dans la partie de l'échelle de densité optique utilisée, n'excède pas 2 %.

Les rendements que nous donnons, dans le cas où la réduction est linéaire en fonction de la dose, sont exacts à 4 % près. Pour les rendements initiaux, le tracé de la tangente à l'origine introduit aussi une incertitude, ce qui porte l'erreur totale à environ 5 %.

RÉSULTATS

I. — En présence d'air.

Les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes qui entrent en jeu lors de la réduction du permanganate dépendent du pH de la solution.

Nous avons donc surtout étudié l'influence de l'acidité des solutions irradiées, en présence de quantités variables, mais bien déterminées d'acide sulfurique. Il s'ensuit que lorsque le pH de la solution variait, la concentration de celle-ci en ions sulfate variait également. Les concentrations en acide sulfurique des divers échantillons irradiés ont couvert le domaine de 0,01 N à 8 N.

Afin de voir l'influence de la concentration en ions sulfate sur le rendement de réduction du permanganate, nous avons irradié, d'une part des solutions de concentration variable (0,1 N à 3,2 N) en ions sulfate pour un pH fixe (∼ 1,2); d'autre part des solutions de pH variable (de 0 à 1,9) pour une concentration en ions sulfate fixe (2 N).

Outre l'influence de l'acidité qui a été étudiée spécialement à la concentration en permanganate de 5.10^{-4} M. pour des raisons de commodité de mesures sans dilution au spectrophotomètre, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en permanganate entre 5.10^{-4} M et 4.10^{-3} M à acidité constante. Le rendement de réduction ne devient en effet constant qu'à partir d'une concentration voisine de 10^{-3} M («Effet de dilution»).

1. *Rendement en fonction de la concentration en* H_2SO_4 (5.10^{-4} M *en* $KMnO_4$).

Nous avons constaté que si on irradie avec une dose suffisante, on finit toujours par observer un précipité plus ou moins colloïdal de MnO_2 pour toutes les acidités utilisées, y compris les plus fortes.

L'apparition rapide du précipité pour les faibles acidités (< 0,8 N) nous obligeait à centrifuger l'échantillon irradié avant de faire la mesure du nombre de molécules $KMnO_4$ disparues.

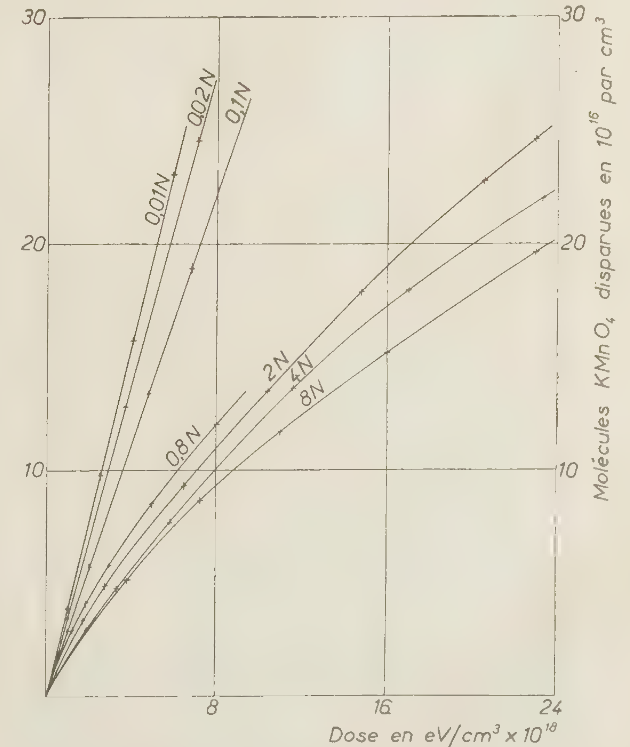


Fig. 1. — Réduction du permanganate en solution $5\ 10^{-4}$ M pour des concentrations en H_2SO_4 variables.

Dans ces conditions, les représentations graphiques : équivalents réduits — dose et molécules de $KMnO_4$ disparues — dose sont des droites (v. fig. 1 et 2).

Par contre, pour les acidités égales ou supérieures à 0,8 N, la centrifugation s'est avérée inutile, au moins lorsque les doses n'étaient pas trop élevées, car le précipité se formait beaucoup plus lentement. Les représentations graphiques pour les mêmes variables que plus haut, s'incurvent (v. fig. 1 et 2).

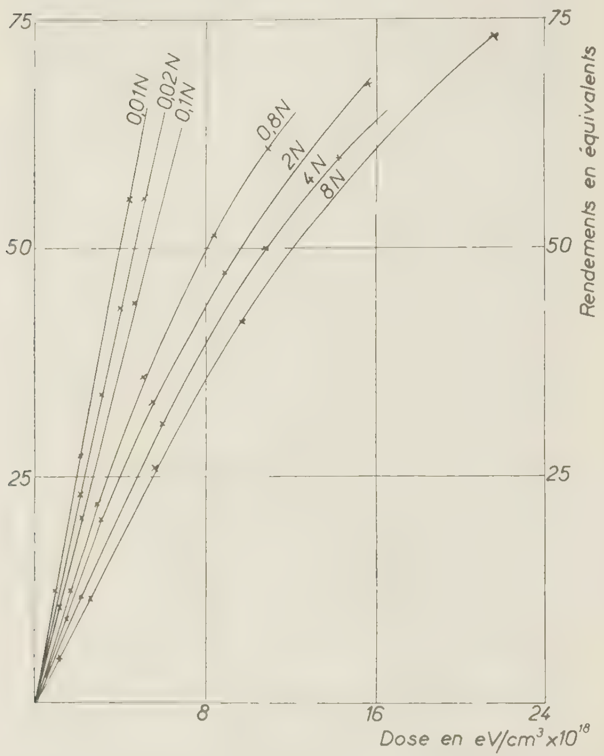


Fig. 2. — Équivalents-réduits pour des solutions $KMnO_4$ $5\ 10^{-4}$ M, de concentrations en H_2SO_4 variables.

Les rendements initiaux et la valence moyenne pour différentes concentrations en H_2SO_4 sont rassemblés dans le :

TABLEAU I

Concentration en H_2SO_4	Rendement en $KMnO_4$ disparues	Rendement en équivalents	Valence moyenne
0,01 N	3,9	12,5	3,8
0,02 N	3,45	11,5	3,65
0,1 N	2,9	10,4	3,4
0,8 N	2,30	8,8	3,20
2 N	2,0	7,9	3,05
4 N	1,72	7,3	2,75
8 N (*)	1,7	6,8	3

(*) Pour cette concentration en H_2SO_4, la dissociation de l'acide est très incomplète. Il convient de ne pas trop tenir compte des résultats obtenus dans ce cas.

Le tableau I montre qu'à mesure que la concentration en H_2SO_4 diminue les rendements aussi bien en molécules disparues qu'en équivalents augmentent. La valence moyenne des composés réduits contenus dans la solution augmente également et se rapproche de celle de MnO_2 (valence 4).

Si l'on porte sur un graphique à échelle semi-logarithmique (v. fig. 3), les rendements initiaux de réduction et de disparition de $KMnO_4$, ainsi que la valence moyenne en fonction du logarithme de l'inverse de la concentration en acide sulfurique on obtient des droites, à pente positive.

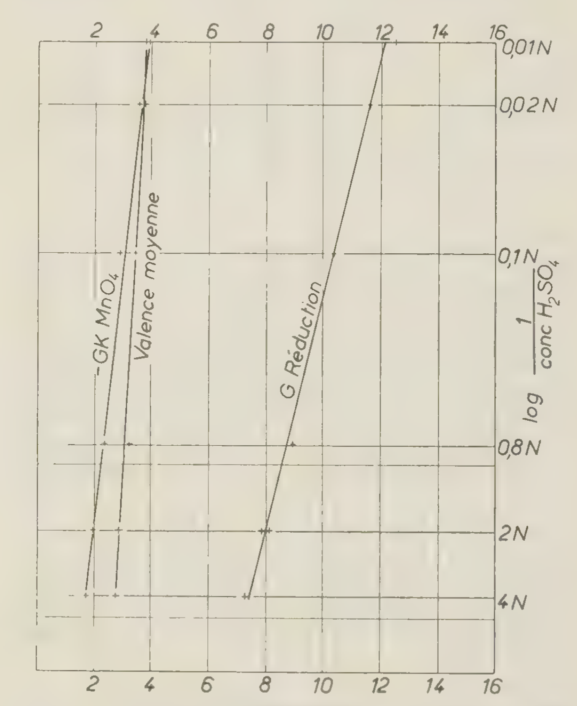


Fig. 3. — Rendement en molécules de permanganate disparues, rendement de réduction en équivalents et valence moyenne en fonction de la concentration en H_2SO_4.

2. *Influence des ions sulfate.*

Les solutions étaient généralement préparées en dissolvant dans de l'eau tridistillée Na_2SO_4, 10 H_2O et $HNaSO_4$, H_2O en proportions préalablement calculées à l'aide de la relation habituelle,

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pk} + \log \frac{|\mathrm{base}|}{|\mathrm{acide}|}$$

en vue d'obtenir les concentrations en ions H^+ et en ions sulfate désirées. La valeur du pH était d'ailleurs contrôlée expérimentalement au pH mètre.

Pour une expérience où une acidité plus forte était utilisée, on a ajouté du Na_2SO_4, 10 H_2O à une solution d'acide sulfurique 0,8 N. Dans ce cas, le pH était calculé en tenant compte du coefficient d'acti-

vité de l'acide sulfurique, donné dans la table établie par Harned et Hamer [19].

La valeur trouvée était confirmée par mesure au pH mètre.

A partir de la solution obtenue nous préparions nos échantillons de permanganate.

Les résultats de nos mesures sont donnés dans le :

TABLEAU II

pH	Concentration en ions sulfate	Rendement en $KMnO_4$ disparu	Rendement en équivalents	Valence moyenne
0	2 N	2,0	7,9	3,05
0,65	2 N	2,50	8,4	3,6
1,1	3,2 N	2,6	7,8	4
1,2	2 N	2,7	8,8	3,80
1,2	0,1 N	2,9	10,4	3,4
1,9	2 N	3,3	9,8	4
1,88	0,02 N	3,45	11,5	3,65

En examinant le tableau II on voit que pour une valeur de pH donnée (1, 2), l'augmentation de la concentration en ions sulfate se traduit par une diminution du rendement en équivalents. Les ions sulfate semblent « protéger » les produits de décomposition du permanganate d'une réduction plus avancée. Parallèlement la valence moyenne des composés présents augmente et atteint très sensiblement la valeur 4. (MnO_2).

Au contraire, le rendement en molécules de permanganate disparues dépend essentiellement du pH de la solution. Il décroît quand le pH diminue. Toutefois lorsque pour un pH donné, la concentration en ions sulfate devient importante, non seulement ceux-ci protègent les produits de décomposition du permanganate d'une réduction plus avancée mais encore diminuent légèrement le rendement de destruction de ce dernier. (v. tableau II où G — $KMnO_4$ passe de 2,9 à 2,6). De cette façon, la valence 4 correspondant à MnO_2 n'est pas dépassée.

3. *Effet prolongé.*

Après la fin de l'irradiation, les mesures de densité optique en fonction du temps ont montré que des molécules de permanganate étaient encore décomposées. Pour expliquer ce phénomène, nous avons pensé à la réduction lente du permanganate par l'un des produits formés par l'action du rayonnement sur la solution. Parmi ceux-ci, ce ne pouvait être l'eau oxygénée, car d'une part, l'effet prolongé a la même importance aussi bien en présence qu'en absence d'air, d'autre part, l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate est immédiate.

La réduction lente par l'hydrogène moléculaire est possible à des pressions supérieures à un atmosphère comme l'ont montré J. Halpern et Webster [20], mais ces pressions sont environ 1 000 fois plus importantes que la pression partielle en hydrogène moléculaire existant dans notre solution.

Nous avons alors envisagé la possibilité de réduction lente du permanganate par les ions Mn^{++}.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons préparé, pour 3 concentrations différentes en H_2SO_4, une solution de $KMnO_4$ 5.10^{-4} M et une solution 7,5 10^{-4} M de $MnSO_4$.

Après avoir mélangé les solutions de même acidité à parts égales, nous suivions l'évolution du mélange au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 525,5 mμ. Nous avons alors constaté que le permanganate disparaissait et qu'il se formait du MnO_2. La réduction se fait suivant l'équation globale :

$$2MnO_4^- + 3Mn^{++} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

Nous avons construit la courbe : nombre de molécules de $KMnO_4$ disparues en fonction du temps pour diverses acidités (0,1 N, 0,8 N et 2 N en H_2SO_4) L'expérience a montré que la réduction est d'autant plus rapide que l'acidité est plus faible (v. fig. 4).

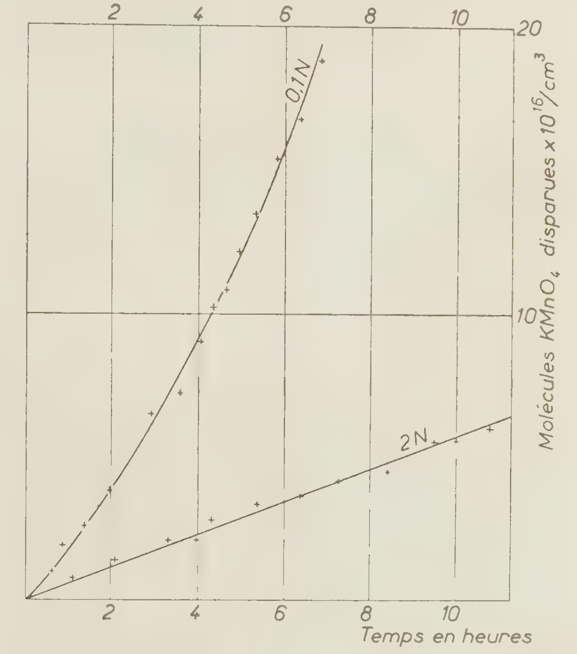


Fig. 4. — Étude chimique de la vitesse de réduction de $KMnO_4$ par les ions Mn^{++} en fonction de la concentration en H_2SO_4.

Les courbes précédentes sont semblables à celles obtenues en mesurant le nombre de molécules de $KMnO_4$ disparues en fonction du temps dans les solutions, après irradiation, pour des acidités identiques. Il est donc légitime d'attribuer l'effet prolongé observé à la réduction du permanganate par les ions Mn^{++} formés au cours de l'irradiation.

Toutefois cette réduction purement chimique est lente par rapport au temps d'irradiation. Ainsi dans le cas d'une solution H_2SO_4 0,1 N il faut 7 heures

pour réduire environ 10.10^{16} molécules de $KMnO_4$/cm^3 alors que pour l'intensité utilisée au bout de *deux* heures il ne reste pratiquement plus de $KMnO_4$ dans une solution qui en contenait initialement 30.10^{16} molécules/cm^3 (solution 5.10^{-4} M).

3. *Effet de la concentration initiale en permanganate.*

Nous avons augmenté la concentration initiale de permanganate pour voir si les rendements de réduction augmentaient aussi. Cette étude a été réalisée pour 3 concentrations données en H_2SO_4. Nous voyons qu'à mesure que la concentration initiale en permanganate augmente, le rendement en molécules $KMnO_4$ disparues augmente de même que le rendement en équivalents réduits.

TABLEAU III

Concentration en H_2SO_4	Concentration initiale en $KMnO_4$	Molécules $KMnO_4$ détruites	Rendement en équivalent	Valence moyenne
	5.10^{-4} M	2,0	7,9	3,05
2 N	10^{-3} M	2,4	9,9	2,9
	2.10^{-3} M		10,5	
	4.10^{-3} M		10,5	
	5.10^{-4} M	2,30	8,8	3,20
0,8 N	10^{-3} M	2,9	10,5	3,3
	2.10^{-3} M		12,8	
	4.10^{-3} M		12,8	
	5.10^{-4} M	3,9	12,5	3,8
	10^{-3} M		14	
0,01 N	2.10^{-3} M		14	
	4.10^{-3} M		14	

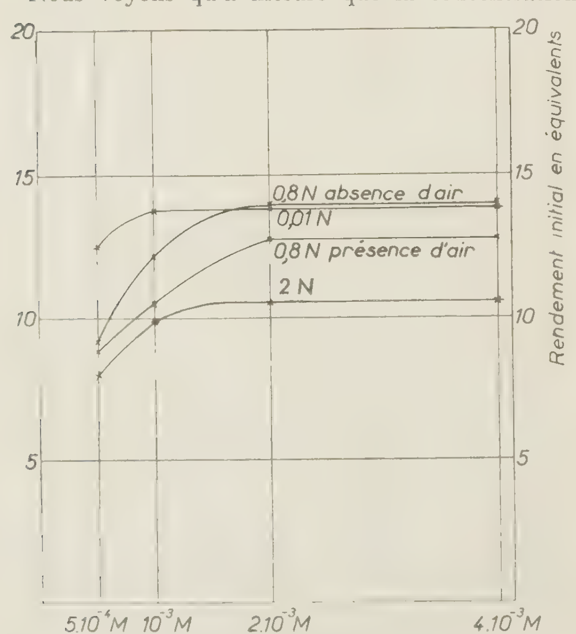


Fig. 5. — Effet de la concentration initiale en $KMnO_4$ sur le rendement initial de réduction pour 3 concentrations en H_2SO_4.

Toutefois, pour une concentration initiale comprise entre 10^{-3} M et 2.10^{-3} M suivant l'acidité, on atteint un palier, que de nombreux auteurs ont retrouvé depuis Fricke et Brownscombe (21), et Dale (22). Pour des concentrations initiales supérieures à celle du début du palier, les rendements ne varient plus (v. fig. 5).

D'un autre côté, la valence moyenne des composés obtenus après irradiation ne semble pas affectée par les variations de concentration initiale en $KMnO_4$, pour une acidité donnée. C'est pour cette raison que nous avons limité bien souvent nos mesures aux rendements en équivalents. L'influence de l'acidité et de la concentration en ions sulfate est la même aux diverses concentrations en $KMnO_4$ étudiées.

II. — En absence d'air.

Pour obtenir des indications sur le mécanisme de la réduction du permanganate, nous avons irradié des solutions sous vide.

En absence d'air nous nous sommes limités aux mesures en équivalents réduits, car en fait, c'est de cette façon que l'on atteint réellement le rendement de réduction.

1) Pour la concentration initiale : 5.10^{-4} M en $KMnO_4$ (tableau IV) les valeurs obsolues des rendements en absence d'air, sont supérieures d'environ 5 % à celles obtenues en présence d'air, pour des concentrations en H_2SO_4 identiques.

TABLEAU IV

Concentration en H_2SO_4	Rendement en équivalent — Absence d'air	Rendement en équivalent — Présence d'air
0,02 N	12,5	11,5
0,1 N	10,8	10,4
0,8 N	9,2	8,8

A mesure que la concentration en H_2SO_4 diminue le rendement augmente, comme dans le cas des expériences en présence d'air.

2) Nous avons fait varier la concentration initiale en permanganate, pour une concentration en H_2SO_4 fixe, soit 0,8 N (tableau V).

Le benzène a été ajouté à la concentration comprise entre 5.10^{-4} M et la saturation. Le rendement de réduction mesuré (en équivalents) est alors pratiquement le même que celui obtenu en absence de benzène, toutes choses étant égales ailleurs : $G = 8,6$ au lieu de $G = 8,8$.

TABLEAU V

Concentration en H_2SO_4	Concentration initiale en $KMnO_4$	Rendement en équivalent en absence d'air	Rendement en équivalent en présence d'air
	5.10^{-4} M	9,2	8,8
0,8 N	10^{-3} M	12,2	10,5
	2.10^{-3} M	14,1	12,8
	4.10^{-3} M	14,1	12,8

Dans ces conditions, le rendement augmente à mesure que la concentration en $KMnO_4$ augmente, comme pour l'étude en présence d'air et atteint un palier pour une concentration pratiquement identique (v. fig. 5) (légèrement inférieure à 2.10^{-3} M). Mais les valeurs absolues des rendements sont de 5 à 15 % supérieures à celles mesurées en présence d'air.

III. — Addition de benzène.

Les grands rendements de réduction du permanganate, que nous avons mesurés, aussi bien en présence qu'en absence d'air, nous ont amené à préciser le rôle des radicaux OH formés lors de la radiolyse de l'eau. Pour cela, nous avons irradié des solutions de permanganate et de benzène. La capture des radicaux OH par le benzène en solution aqueuse saturée, a été mise en évidence par plusieurs auteurs et récemment par Phung et Burton ([23]) sur des solutions de benzène et par Lefort ([5]) pour des solutions d'ions cériques et de benzène. On obtient alors des radicaux phényle dont les propriétés réductrices sont bien établies. De cette façon, on remplace un radical OH qui généralement oxyde un équivalent par un radical phényle qui réduit un équivalent. Ce changement peut nous renseigner sur le mécanisme d'action des radicaux OH lors de l'irradiation.

1. *En présence d'air.*

La série d'expériences en présence d'air a été réalisée avec une solution 5.10^{-4} M en $KMnO_4$ et H_2SO_4 0,8 N.

Cette série d'expériences semble confirmer la participation des radicaux OH à la réduction. Toutefois ce résultat, obtenu en présence d'air, ne peut être considéré comme décisif, l'action de l'oxygène de l'air pouvant engendrer des péroxydes. C'est pour éliminer ce facteur d'incertitude que nous avons fait des expériences en absence d'air.

2. *En absence d'air.*

En absence d'air, nous avons réalisé deux séries d'expériences, toujours avec la même acidité 0,8 N; l'une pour la concentration 5.10^{-4} M en $KMnO_4$ l'autre pour la concentration correspondant au début du palier; soit 2.10^{-3} M.

TABLEAU VI

Concentration en H_2SO_4	Concentration initiale en $KMnO_4$	Concentration initiale en C_6H_8	Rendement en équivalents	Rendement sans benzène
0,8 N	5.10^{-4} M	5.10^{-4} M	8,6	9,2
0,8 N	2.10^{-3} M	2.10^{-3} M	9,0	14,1

Comparés aux résultats relatifs aux solutions étudiées en absence d'air et sans benzène, les résultats du tableau VI montrent que pour la concentration $KMnO_4$, 5.10^{-4} M les rendements sont voisins dans les deux cas.

Il en va tout autrement pour la concentration $KMnO_4$, 2.10^{-3} M où le rendement dans le cas de l'addition de benzène est nettement inférieur. Ce résultat présente un certain intérêt pour l'explication des grands rendements obtenus, notamment pour ceux supérieurs à $G = 8,2$, aussi bien en présence qu'en absence d'air. Nous y reviendrons plus loin.

INTERPRÉTATION

Dans tous les cas, nos rendements de réduction sont exceptionnellement grands. Ils varient entre 6,8 et 14,1 équivalents pour 100 eV, suivant les conditions expérimentales. Ces rendements étant

du même ordre de grandeur aussi bien en présence qu'en absence d'air, on ne peut les expliquer par une réaction en chaîne initiée ou propagée par l'oxygène.

D'autre part, une réaction en chaîne, dans laquelle les réactions de terminaisons se feraient entre intermédiaires, conduirait à une relation en $\sqrt{I}$ entre la vitesse et l'intensité, relation qui n'a pas été constatée.

Examinons les possibilités d'interprétation que nous offre la théorie des radicaux libres.

a) Rendements les plus élevés.

Attachons nous d'abord à expliquer les rendements les plus élevés, par exemple celui bien étudié de 12,5 équivalents réduits pour une solution 5.10^{-4} M en $KMnO_4$ en présence d'air qui passe à 14 pour la concentration initiale de 10^{-3} M en $KMnO_4$ (palier). Ce résultat a été obtenu pour une acidité H_2SO_4 0,01 N, c'est-à-dire la plus faible que nous avons utilisée. Le rendement en molécules disparues est également élevé ($G_{KMnO_4} = 3,9$).

La valence moyenne des composés réduits atteint pratiquement la valeur maximum de 4, correspondant à MnO_2.

Si l'on admet, pour le permanganate, les mêmes rendements moléculaires et radicalaires de décomposition de l'eau en milieu acide, que ceux trouvés pour d'autres systèmes réductibles, par exemple les ions cériques ou le bichromate, à savoir :

$$G_H = 3,65, \quad G_{OH} = 2,95, \quad G_{H2O2} = 0,8, — G_{H2O} = 4,5 \quad (24)$$

les grandes valeurs de nos rendements de réduction nous conduisent à penser, en l'absence de tout autre explication satisfaisante, que dans notre cas les radicaux OH non seulement peuvent ne pas oxyder mais encore participent à la réduction, en même temps que les atomes H (ou HO_2) et H_2O_2.

On peut supposer un mécanisme de réduction par les radicaux OH analogue à celui de la réaction indiquée par Haïssinsky et Lefort ([15]) pour les ions cériques :

$$H_2O + Ce^{IV} + OH \rightarrow Ce^{III} + H_2O_2 + H^+$$

En l'appliquant au permanganate, on aurait :

$$(I\,a)\ H_2O + MnO_4^- + OH \rightarrow MnO_4^{=} + H_2O_2 + H^+$$

La variation d'énergie libre peut être évaluée ([10]) à $\Delta F = + 3,7$ Kcal.

Cette réaction n'est pas favorable du point de vue thermodynamique mais elle est suivie de la réduction par H_2O_2 des ions manganates qui est accompagnée d'une importante diminution d'énergie libre :

$$(I\,b)\quad MnO_4^{=} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow MnO_2 + O_2 + OH^- + H_2O \quad \Delta F = — 53,5 \text{ Kcal.}$$

De cette façon un radical OH conduirait à la réduction de 3 équivalents.

Toutefois, il n'est pas nécessaire de passer par les deux étapes (I*a*) et (I*b*), avec oxydation de l'eau en H_2O_2, pour obtenir la réaction

$$(I)\quad MnO_4^- + OH \rightarrow MnO_2 + O_2 + OH^-$$

dont la variation d'énergie libre est $\Delta F = - 49,8$ Kcal.

Pour la commodité de l'exposé nous appellerons réaction (I) toutes les réactions qui ont pour effet de réduire 3 équivalents d'ions du manganèse au moyen d'un radical OH.

On est alors conduit à écrire :

$$G\text{red} = G_H + 2G_{H2O2} + 3G_{OH} = 14,1$$

Ce mécanisme semble confirmé par le fait que le rendement de réduction passe de 14,1 à 9,0, lorsqu'on ajoute du benzène à une solution de permanganate et que l'on irradie le mélange en absence d'air. On admet, en effet, qu'en absence d'air, le benzène est transformé en radical phényle :

$$Ph\,H + OH \rightarrow Ph + H_2O$$

capable de réduire un équivalent. Dans le cas des solutions de sels de cérium où les radicaux OH oxydent les ions céreux, la transformation d'un radical OH en radical phényle conduit à une importante augmentation du rendement de réduction qui passe de 2,4 à 8,2. Au contraire, pour la réduction du permanganate, le remplacement d'un OH, capable de réduire 3 équivalents par un radical Ph qui ne peut en réduire qu'un seul, provoque un abaissement du rendement de réduction. Dans les conditions de faible acidité, où l'on trouve le rendement maximum de 14, on peut supposer que les ions Mn^{++} qui peuvent être considérés comme terme ultime de la réduction, ne sont pas réoxydés par les radicaux OH. En effet, lorsqu'on examine les potentiels d'oxydo-réduction ([10]) du système MnO_4^-, Mn^{++}, MnO_2, on s'aperçoit que les ions manganeux peuvent être réoxydés très facilement par le permanganate selon la réaction globale :

$$(II)\quad 2MnO_4^- + 3Mn^{++} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O \quad \Delta F = — 140,5 \text{ Kcal}$$

L'élévation du pH favorise cette réaction qui devient quantitative au-dessus de pH 3 (*). La disparition des ions manganeux se fait surtout par la réaction (II). De ce fait, la réaction :

$$(III)\quad Mn^{++} + OH \rightarrow Mn^{+++} + OH^- \quad \Delta F = —11,3 \text{ Kcal.}$$

(*) La réaction (II) est utilisée pour le dosage du manganèse sous l'appellation : « Méthode de Volhard » ([25]).

est fortement diminuée par manque d'ions Mn^{++}. Les radicaux OH restant alors disponibles réagissent suivant la réaction (I). C'est essentiellement l'existence de la réaction (II) qui différencie le permanganate des autres systèmes réductibles étudiés jusqu'ici. Un système de compétition entre les réactions (I) (II) (III) permet de rendre compte de la variation des rendements de réduction entre 6,8 et 14,1, selon les conditions expérimentales d'irradiation. D'autre part la réaction (II) peut également conduire à l'effet prolongé, observé en mesurant la disparition des ions MnO^-_4, aussi bien pour des irradiations en présence d'air que sous vide. On a vu que la valeur de la valence moyenne des composés réduits est très voisine de 4 lorsque le rendement de réduction approche de 14,1. Ceci est une conséquence des réactions (I) et (II), qui conduisent toutes les deux à MnO_2.

b. Évolution des rendements de réduction et de la valence moyenne en fonction du pH (concentration en ions sulfate constante).

Lorsque la concentration en ions H^+ augmente, la réaction (II) est contrecarrée, ce qui diminue l'attaque des molécules $KMnO_4$ par Mn^{++} (voir tableau II). De ce fait, les ions manganeux restent dans la solution et peuvent être réoxydés par les radicaux OH. Ceci explique que le rendement de réduction en équivalents décroît.

D'autre part, quand le pH diminue, la réduction par H_2O_2. ne s'arrête pas à MnO_2, mais va jusqu'à Mn^{++}

$$\text{(IV)}\begin{cases} 2MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O + O_2 \\ 2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O + 5O_2 \end{cases}$$

Dans ces conditions, la décroissance de la valence moyenne est normale. Il y a également concordance entre la décroissance de la valence moyenne et la baisse comparée des deux rendements. Lorsque le pH décroît, la diminution, en valeur relative, du rendement en molécules $KMnO_4$ disparues est beaucoup plus rapide que celle du rendement en équivalents. Il en résulte que la réduction du permanganate disparu est plus profonde et la valence moyenne des composés réduits passe de 4 à 3.

c. Évolution des rendements et de la valence moyenne en fonction de la concentration en ions sulfate à pH *fixe.*

Le pH étant fixe, les conditions d'intervention des réactions (II) et (IV) ne sont pas modifiées. De plus, ces réactions sont indépendantes de la concentration en ions sulfate. Pour expliquer la décroissance rapide du rendement de réduction, on est amené à prendre en considération la réaction de réoxydation des ions manganeux et à supposer qu'elle est favorisée par l'adition des ions sulfate (HSO_4^- ou $SO_4^{=}$).

Allen a émis une hypothèse [8], reprise par Sworski [26], selon laquelle les ions HSO_4^- pourraient transporter les radicaux OH et former des radicaux libres du type HSO_4 ou des ions radicalaires comme $H_2SO_5^-$, dont les propriétés oxydo-réductrices pourraient être différentes, dans certains cas, de celles des radicaux hydroxyles.

On peut supposer que, dans notre cas, le remplacement de OH par HSO_4 ou $H_2SO_5^-$ rend moins probable la réaction (I) et favorise la réaction (V), très semblable à la réaction (III).

$$\text{(V)}\quad Mn^{++} + HSO_4^-(OH) \rightarrow Mn^{+++} + H_2O + SO_4^{=} \qquad \Delta F = - 27{,}9.$$

La réaction (V) est suivie de la dismutation

$$\text{(VI)}\quad 2Mn^{+++} + 2H_2O \rightarrow Mn^{++} + MnO_2 + 4H^+ \qquad \Delta F = - 26 \text{ Kcal.}$$

La substitution d'un radical OH de la réaction (I) à la réaction (V) diminue la réduction de 4 équivalents alors que la substitution d'un radical OH, par exemple celui de la réaction de combinaison $OH + OH \rightarrow H_2O_2$, à (V) la diminue de 2 équivalents. Dans les deux cas, la réduction est fortement diminuée.

En ce qui concerne le rendement en molécules disparues, celui-ci baisse quelque peu, du fait que la réaction des radicaux OH suivant (V) est favorisée, ce qui rend moins probable leur réaction suivant (I).

La très grande différence entre la variation des deux rendements (voir tableau II) se répercute sur l'évolution de la valence moyenne des composés résultant de la réduction. Celle-ci augmente puisque le rendement de réduction diminue très vite, pour un nombre de molécules disparues à peine plus faible.

d. Évolution des rendements et de la valence moyenne à pH *variable et concentration en ions sulfate variable (addition de* H_2SO_4).

L'évolution des rendements et de la valence moyenne dans les deux cas précédents a montré un antagonisme dans les deux modes d'action.

D'un côté, les ions H^+ ont pour effet de réduire considérablement l'attaque de $KMnO_4$ et par suite d'abaisser la valence moyenne des composés réduits, de l'autre côté les ions sulfate diminuent fortement la réduction et en conséquence élèvent la valence moyenne. L'addition des deux espèces d'ions sous forme d'acide sulfurique H_2SO_4 montre que les effets apportés par la variation de pH l'emportent sur ceux qui sont dûs à l'augmentation de concentration en ions sulfate. L'explication de ce phénomène doit être attribuée au fait que l'acide sulfurique est un diacide.

***

Ce travail, commencé à l'Institut du Radium à

Paris, a été terminé au Laboratoire de Physique Nucléaire à Orsay.

Je remercie respectueusement M. Joliot d'avoir bien voulu m'accueillir dans ses laboratoires, me permettant ainsi de mener à bien cette étude.

Que M. Haïssinsky trouve ici l'expression de ma gratitude pour tous les conseils éclairés qu'il m'a prodigués lors de la rédaction.

J'exprime ma très grande reconnaissance à M. Lefort qui a dirigé ces recherches, pour son aide constante et généreuse, sa bienveillance et ses encouragements. Je remercie M. Tarrago pour les nombreux renseignements qu'il m'a communiqués.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Debierne. — *Thèse*, p. 20, 1914.
Joseph Weiss, *Nature*, 1944, **153**, 748.
(2) A. O. Allen. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 86.
(3) Clark et Coe. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 97.
(4) M. Haïssinsky, M. Lefort et H. Lebail. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 208.
(5) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 782.
(6) H. Fricke et Washburn. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 1033.
(7) G. E. Challenger et B. J. Masters. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 3012.
(8) A. O. Allen. — *Radiation Research.*, 1954, **1**, (1), 85.
(9) J. Pucheault et C. Ferradini. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 659.
(10) Wendell M. Latimer. — *Oxidation Potentials* (Prentice Hall), Second Edition, 1953.
(11) G. L. Clark et L. W. Pickett. — *J.A.C.S.*, 1930, **52**, 465.
(12) V. I. Vesselovsky, C. I. Zalkind, N. B. Miller et N. A. Aladjalova. — *Sbornik Rabot po Radiatssionoi Khimii*, Moscou, 1955, 36.
(13) B. A. Gvosdsev et V. N. Choubine. — *Résumés des exposés au 1er colloque de l'Union en chimie des Radiations*, Moscou, 1957, 13.
(14) Lanning et Lind. — *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 1229.
(15) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *C.R.*, 1950, **230**, 1156.
(16) M. Cottin. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 903.
(17) N. Miller. — *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson éd. Paris, 1956. Deuxième série.
(18) M. Lefort. — *Actions chimiques et biologiques des radiations.* Masson éd. Paris, 1955. Première série.
(19) Harned et Hamer. — *J.A.C.S.*, 1935, **57**, 27.
(20) A. H. Webster et J. Halpern. — *Trans. Farad. Soc.*, 1957, **53**, part 1, 51-60.
(21) H. Fricke et Brownscombe. — *J.A.C.S.*, 1933, **55**, 2358.
(22) M. Dale. — *Bioch. J.*, 1940, vol XXXIV, p. 1367.
(23) P. V. Phung et M. Burton. — *Radiation research*, 1957, **7**, 199.
(24) M. Lefort. — *Annual Review of Physical Chemistry*, 1958, 9.
(25) Charlot et Bézier. — *Analyse quantitative Minérale*, Masson éd., Paris, 1955, p. 572.
(26) T. J. Sworski. — *Radiation research*, 1957, **6**, 645

N° 45. — NATURE DES PRÉCIPITÉS OBTENUS PAR ADDITION DE SELS MINÉRAUX AUX SOLUTIONS PROTÉINIQUES AQUEUSES

par Jean NEEL.

[*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris*, 10, *rue Vauquelin*, *Paris*, Ve.

(*Manuscrit reçu le* 23.5.58).

SOMMAIRE

Les procédés classiques de séparation des protéines du sérum sanguin utilisent les variations de solubilité des différentes fractions polypeptidiques en fonction du pH et de la force ionique du milieu. Il est possible de justifier l'influence simultanée de ces deux facteurs en étudiant le système ternaire : sérum-albumine - eau - sel minéral dans la zone correspondant à l'insolubilisation de cette protéine, ce qui permet également de préciser la nature du composé qui précipite dans ces conditions.

La solubilité des protéines dans l'eau est modifiée par la présence d'un sel minéral et cette constatation expérimentale conduit à envisager des interactions éventuelles entre les macromolécules polypeptidiques et les ions minéraux.

Dans certains cas, la liaison ion-protéine est manifestement de nature semi-polaire et s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption du composé organique en solution et d'une diminution sensible de l'activité de l'ion coordiné. L'étude quantitative de ces équilibres de formation de complexes en solution peut alors être entreprise en généralisant à ces systèmes homogènes l'application de la loi d'action de masse et en considérant les n équilibres successifs :

$$\begin{array}{llll} A + x \rightleftharpoons Ax & \text{constante de stabilité} & K_1 & \\ Ax + x \rightleftharpoons Ax_2 & \text{—} \qquad \text{—} & K_2 & (1) \\ Ax_{n-1} + x \rightleftharpoons Ax_n & \text{—} \qquad \text{—} & K_n & \end{array}$$

A représentant la macromolécule d'albumine.
x étant l'ion coordiné.

n étant le nombre maximum d'ions x susceptibles d'être fixés par la molécule polypeptidique.

$K_1, K_2, \ldots K_n$ étant les constantes de stabilité des complexes successifs

$$K_i = \frac{Ax_i}{Ax_{i-1}\,x}$$

La mesure de la variation d'activité de l'ion x consécutive à l'addition d'une quantité connue de matière protéique permet d'évaluer le nombre r d'ions fixés par unité de masse du polypeptide en fonction de l'activité $|x|$ de l'ion en solution. L'application de la loi d'action de masse aux n équilibres successifs représentés par les équations (1) conduit à préciser la signification du rapport expérimental r

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i|x|^i \prod_{j=1}^{j=i} K_j}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} |x|^i \prod_{j=1}^{j=i} K_j} \qquad (2)$$

Il est possible d'interpréter la forme de la courbe expérimentale $r = f(|x|)$ en la comparant à celles que l'on peut prévoir à partir de certains mécanismes réactionnels entraînant des relations simples entre les constantes d'équilibre successives K_j [1].

Si la fixation d'une particule x en un site réactif de la molécule polypeptidique ne modifie pas la réactivité des sites résiduels, les constantes K_j s'expriment en fonction d'une constante unique k.

$$K_j = \frac{C_n^j}{C_n^{j-1}} k \qquad (3)$$

C_n^j = nombre de combinaisons de n objets pris j à j. Cette valeur, portée dans l'expression (2) conduit à une relation linéaire entre les deux grandeurs expérimentales $\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{|x|}$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kn}\,\frac{1}{|x|} + \frac{1}{n} \qquad (4)$$

L'extrapolation de la courbe $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{|x|}\right)$ permet alors d'évaluer le nombre maximum n d'ions x

susceptibles d'être fixés par unité de masse de protéine, et la pente de la droite est liée à la constante k qui caractérise la stabilité de l'édifice coordiné (fig. 1).

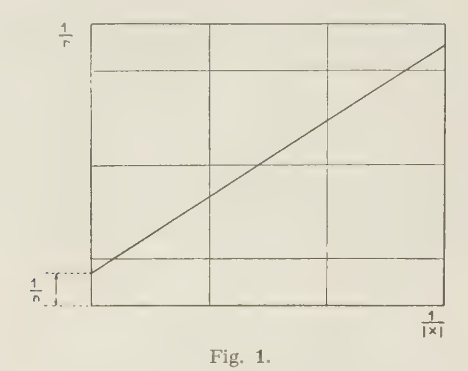


Fig. 1.

Si, au contraire, la réactivité des sites accepteurs est modifiée par la présence des particules déjà fixées, des formes différentes de la fonction $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{|x|}\right)$ sont prévisibles à partir d'hypothèses simples sur la nature de la modification introduite. En supposant un effet de répulsion électrostatique s'exerçant entre les ions qui se fixent, les constantes K_j peuvent être exprimées en fonction d'une constante de stabilité k et d'une énergie ω caractéristique de l'effet de répulsion interionique, qui fait intervenir la charge ze de l'ion fixé, la constante diélectrique D du solvant, la force ionique μ de la solution et les rayons d'encombrement a et b de l'ion et de la macromolécule.

$$K_j = \frac{C_n^{\,j}}{C_n^{\,j-1}} k e^{-(2j-1)\omega}$$

$$\omega = \frac{Nz^2e^2}{2RTD}\left[\frac{1}{b} - \frac{\mu}{1+\mu a}\right] \qquad (5)$$

Le rapport $\frac{1}{r}$ est alors lié à $|x|$ par une fonction implicite

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kn}\frac{1}{|x|}e^{2\omega r} + \frac{1}{n} \qquad (6)$$

Par rapport à l'expression (4), le facteur correctif $e^{2\omega r}$ est d'autant plus important que la solution est concentrée en sel minéral (forte valeur de r) et que l'énergie de répulsion est plus grande (forte valeur de ω). La courbe tendra généralement vers une droite dans la zone des faibles concentrations en sel minéral et son extrapolation conduira à évaluer n et k.

Des études menées dans ce sens ont mis en évidence l'existence de liaisons semi-polaires entre les protéines d'une part, les ions correspondant aux métaux de transition et les ions alcalino-terreux d'autre part (complexes albumine — Zn^{2+}, caséine — Ca^{2+}). Dans le premier cas, les valeurs trouvées pour n sont voisines de 16 ions Zn^{2+} par molécule, et il paraît justifié de rapprocher cette conclusion de l'existence de seize groupes imidazole introduits dans la macromolécule albuminique par seize segments histidine, ces cations étant susceptibles de former des complexes coordinés avec des structures analogues comme le dithizone, l'α,α' pyridylpyrrole et l'imidazole lui-même

histidine — $CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$

dithizone — $S=C(NH-NH-\varphi)(N=N-\varphi)$

α-α' pyridyl-pyrrole.

De même, il est raisonnable de supposer que l'association entre les métaux alcalino-terreux et les protéines est assurée par les fonctions carboxyliques latérales et de même nature que celle des complexes formés par ces mêmes cations et certains acides organiques comme l'acide éthylène diamine tétracétique (complexon)

$(HO-CO-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-CO-OH)_2$

ac. éthylène diamine tétracétique

Dans d'autres cas, l'addition d'une très faible quantité d'un ion minéral bien déterminé provoque la cristallisation du polypeptide. C'est ainsi que l'introduction d'un sel mercurique provoque la précipitation d'une partie importante de l'albumine (mercaptalbumine) sous forme d'un dimère, l'ion Hg^{2+} réunissant deux molécules de mercaptalbumine. La quantité de mercure fixée est faible et le précipité est généralement considéré comme un sel insoluble de mercaptalbumine et de mercure, les fonctions mercaptan apportées dans la macromolécule par les restes cystéiniques étant responsables de la réaction.

Enfin, la précipitation d'un polypeptide peut être provoquée en ajoutant de fortes quantités de certains électrolytes comme les sulfates et les phosphates alcalins. L'insolubilisation ainsi obtenue est alors principalement le résultat d'un phénomène de relar-

gage. Celui-ci n'est nullement particulier aux protéines et peut être observé chaque fois que l'on introduit ces mêmes électrolytes dans une solution hydro-organique quelle qu'en soit la nature. Les sels susceptibles de produire cet effet sont les mêmes pour tous les composés organiques et le pouvoir précipitant des électrolytes est lié à leur place dans une série connue sous le nom de série de HOFFMEISTER (2).

La théorie électrostatique proposée par P. DEBYE(3) pour rendre compte de la plus faible solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau chargée de sels minéraux peut être prise comme point de départ dans l'interprétation de ce comportement et nous avons précédemment montré comment ses conclusions pouvaient être étendues aux systèmes polymère-eau-sel minéral en tenant compte du comportement thermodynamique particulier des solutions macromoléculaires (4). Rappelons qu'en première approximation, et dans la mesure où les forces d'orientation et de polarisation sont prépondérantes, on peut considérer que lorsqu'on place des ions, quel qu'en soit le signe, dans un mélange hydro-organique, le système évolue de façon que l'énergie libre devienne minimum, ce qui exige une surconcentration du réactif à forte constante diélectrique (l'eau) dans les régions où le champ électrique est le plus intense, c'est-à-dire au voisinage des ions. Ce phénomène est équilibré par la diffusion thermique des particules qui tend à égaliser les concentrations en chaque point de la solution ou, ce qui revient au même, par la pression osmotique locale qui prend naissance du fait des fluctuations de concentration provoquées par cet effet de sélection électrostatique. Dans le cas d'un système ternaire électrolyte-eau-composé macromoléculaire, le phénomène électrique est important parce que la pression osmotique des solutions macromoléculaires est faible. Il en résulte une surconcentration du composé organique dans les régions éloignées des centres ioniques et une diminution de sa solubilité dans l'eau chargée de sels minéraux. Cette interprétation rend compte (4) de la relation classique qui décrit le relargage :

$$\log S = \log S_0 - K\mu$$

S_0 et S étant les solubilités du composé organique dans l'eau pure et dans une solution de force ionique μ

K : constante caractéristique du couple polymère-électrolyte.

Le précipité qui prend naissance dans ces conditions, se formant loin des ions, se présente sous la forme d'un solide gonflé d'une solution saline moins concentrée que la solution surnageante. Ce fait a été fréquemment observé au cours d'études expérimentales relatives aux équilibres de gonflement et de précipitation des composés macromoléculaires dans les solutions électrolytiques aqueuses (5). La présence dans le précipité d'une eau « non solvante » du tiers corps a été souvent considérée comme caractéristique d'une hydratation chimique du composé organique et la quantité évaluée ramenée à l'unité de masse du polymère comme une mesure de cette hydratation. En fait, cette grandeur est simultanément liée aux charges des ions constituant l'électrolyte, à leur coefficient d'activité, à la constante diélectrique du composé organique et à la cohésion interne de la phase solide qui participe à l'équilibre (4, 13). Il n'est possible de la définir comme hydratation chimique que dans la mesure où l'on étend cette notion aux interactions d'orientation et d'induction.

Dans le domaine des protéines, le système albumine-eau-sulfate d'ammonium a été particulièrement étudié afin de préciser le mécanisme du fractionnement des polypeptides par les méthodes classiques de relargage. Ces expériences ont été faites par CHICK et MARTIN (6), SÖRENSEN et HOYRUP (7) sur l'ovalbumine, BONOT (8), DERVICHIAN et MOSSE (9) sur la sérum-albumine. Ces deux derniers auteurs ont très justement précisé le fait que seul le tracé complet des droites de conjugaison joignant dans le diagramme triangulaire albumine-eau-sulfate d'ammonium les points figuratifs des précipités et des surnageants qui s'équilibrent, permet de décrire complètement le comportement d'un tel système hétérogène. La méthode d'analyse décrite s'apparente à un ancien procédé utilisé en chimie minérale pour déterminer les formules des sels doubles ou hydratés à solubilité non congruente, connue sous le nom de méthode des restes (10) et généralisée aux systèmes macromoléculaires par G. CHAMPETIER (11) dans son étude des alcali-celluloses et hydrates de cellulose. La validité de cette extension a été discutée en détail dans de précédentes publications (12, 13).

Les différents expérimentateurs qui ont étudié le système albumine-eau-sulfate d'ammonium concluent que la précipitation de l'albumine dans les solutions concentrées de ce sel conduit à la séparation d'un précipité où le rapport électrolyte/eau est inférieur à la valeur du même rapport dans la solution surnageante. Ils en déduisent que la macromolécule protéinique s'hydrate dans les conditions de l'expérience et que l'insolubilisation est due à un effet d'hydratation compétitif entre la molécule polypeptidique et les ions minéraux. La quantité d'eau fixée est évaluée approximativement à 20 % de l'hydrate d'albumine ainsi précipité. Nous avons rassemblé ces résultats sur des diagrammes triangulaires de façon à les rendre comparables (fig.2) Il semble donc que le phénomène de relargage ainsi décrit soit exactement de même nature que celui qui peut être observé avec des polymères non ionisables comme la cellulose (11), l'amidon et l'alcool polyvinylique (5).

Avant d'assimiler définitivement le précipité

albuminique ainsi obtenu à un hydrate au sens général du terme, il nous semble important de vérifier que la nature polyélectrolytique du composé macromoléculaire n'intervient pas et que les résultats analytiques restent les mêmes quand le sel est dosé par une réaction caractéristique de son anion et de son cation. Des expériences faites en ce sens montrent que le titrage de l'ion ammonium dans les deux phases confirme une plus forte valeur du rapport électrolyte/eau dans la solution surnageante et que celui de l'ion sulfate conduit à une conclusion inverse. Ces deux résultats, apparemment contradictoires,

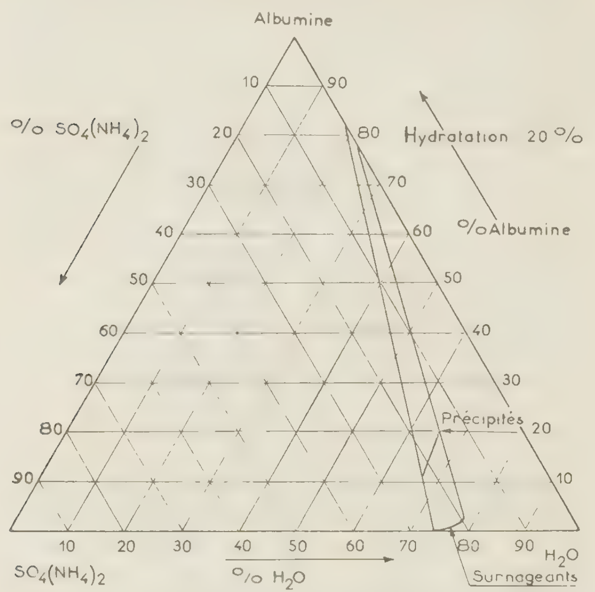


Fig. 2 *a*. — Système ternaire : Ovalbumine-Sulfate d'ammonium-Eau. Sulfate d'ammonium dosé par l'ion NH_4^+ (d'après S. P. L. Sörensen et M. Hoyrup).

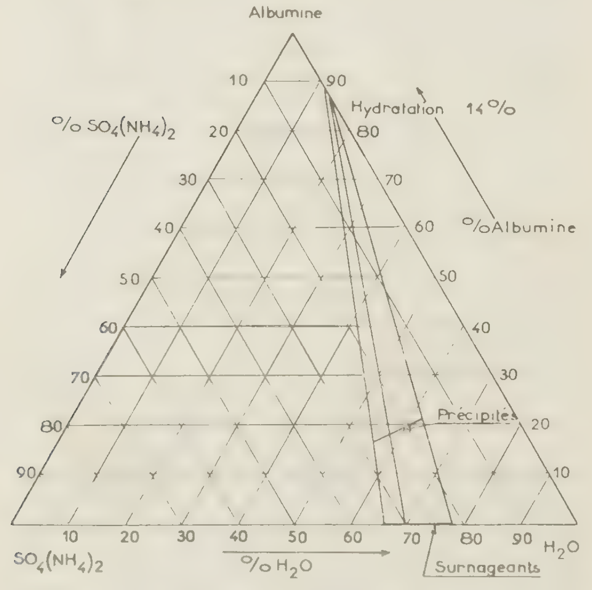


Fig. 2.*b*. — Système ternaire : Sérum albumine-Sulfate d'ammonium-Eau. Sulfate d'ammonium dosé par l'ion NH_4^+ (d'après A. Bonot).

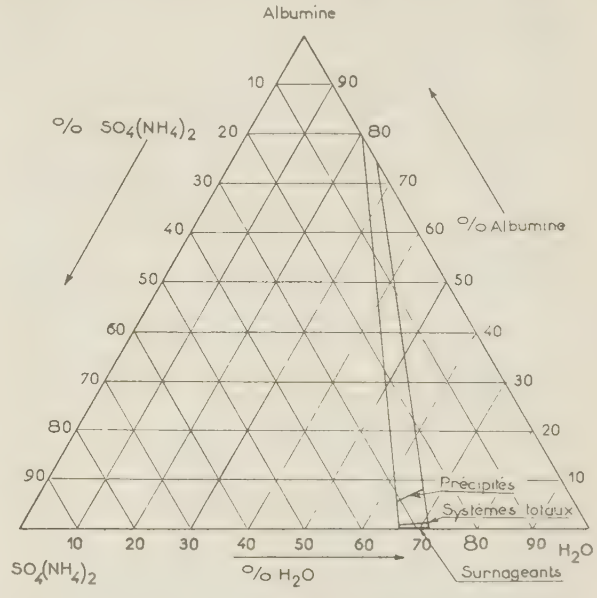


Fig. 3 *a*. — Système ternaire : Sérum-albumine - Sulfate d'ammonium-Eau Sulfate d'ammonium dosé par l'ion NH_4^+. (J. Néel.).

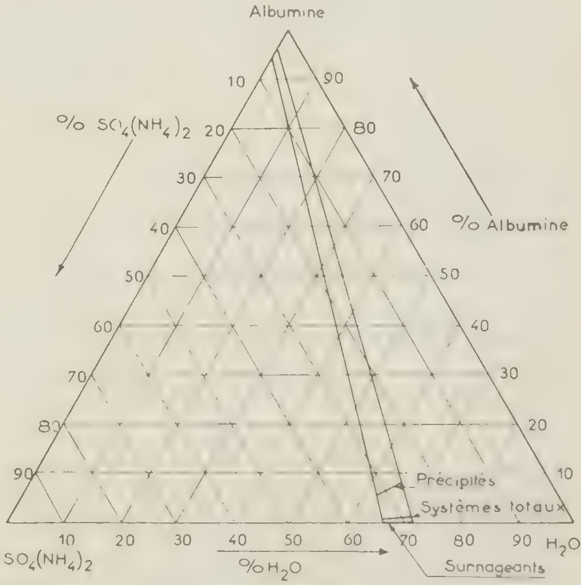


Fig. 3 *b*. — Système ternaire : Sérum-albumine - Sulfate d'ammonium-Eau. Sulfate d'ammonium dosé par l'ion So_4^{2-}. (J. Néel.).

sont représentés par deux diagrammes comparables à ceux que nous avons tracés à partir des résultats de Sörensen et Hoyrup, Bonot (fig. 3), Dervichian et Mossé.

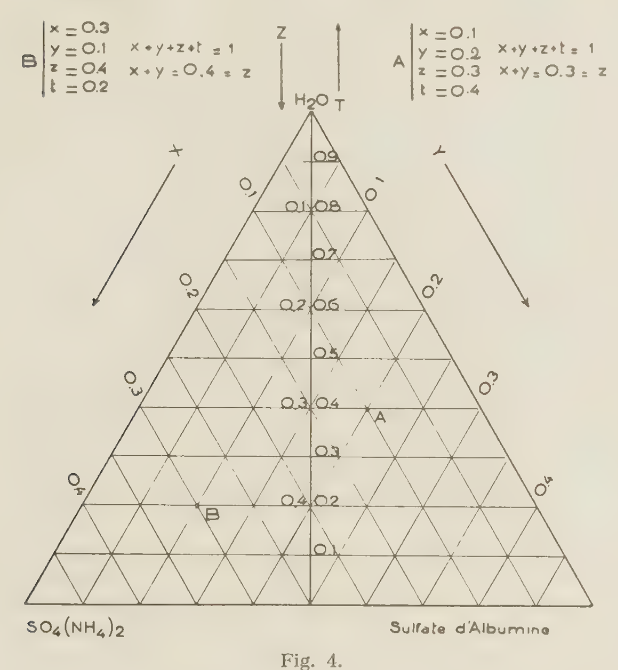


Fig. 4.

Il apparaît donc que la phase solide qui se sépare au cours du relargage est enrichie simultanément en ions sulfate et en eau, ce qui suggère son assimilation à un précipité gonflé de sulfate d'albumine hydraté. Dans ces conditions, le phénomène étudié ne peut être considéré comme un équilibre de répartition d'albumine, d'eau et de sulfate d'ammonium entre deux phases, mais doit être analysé par rapport aux particules A^{n+}, SO_4^{2-}, NH_4^+, H_2O — A^{n+} représentant le macrocation protéinique qui intervient lorsque les expériences ont lieu dans un milieu acide par rapport au point isoélectrique. Si le nombre *n* de charges positives apportées par la macromolécule protéinique reste constant dans tout le domaine de concentration étudié, le nombre de constituants indépendants du système est inchangé puisqu'il existe entre les concentrations ioniques une relation supplémentaire traduisant l'électroneutralité des phases en présence.

$$n|A^{n+}| + |NH_4^+| = 2|SO_4^{2-}|$$

L'évolution du système peut donc être représentée dans un diagramme triangulaire équilatéral plan dont les trois sommets sont représentatifs de l'eau, du sulfate d'ammonium et du sulfate d'albumine $A^{n+} \dots (SO_4^{2-})_{\frac{n}{2}}$, en choisissant, pour caractériser chaque phase, les quatre grandeurs réduites :

$$x = \frac{N_{NH_4^+}}{\Delta} \qquad y = \frac{nN_{A^{n+}}}{\Delta} \qquad z = \frac{2N_{SO_4^{--}}}{\Delta} \qquad t = \frac{N_{H_2O}}{\Delta}$$

$$\Delta = N_{NH_4^+} + nN_A n^+ + 2N_{SO_4^{--}} + N_{H_2O}$$

(N = nombre d'ions-gramme ou de molécules-gramme de chaque constituant), et en les portant sur quatre axes choisis et gradués de façon à satisfaire automatiquement les deux relations :

$$x + y + z + t = 1 \qquad \text{Fig. 4.}$$
$$x + y = z$$

Cette représentation n'est possible que si le nombre *n* reste constant dans les conditions de l'expérience. Dans le cas contraire, les droites de conjugaison se développent sur une surface réglée gauche repérable par rapport à quatre axes distribués dans l'espace autour d'un point (13).

Résultats expérimentaux.

A partir des considérations précédemment exposées nous avons repris l'étude du système sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium dans la zone de concentration correspondant à la précipitation totale de la

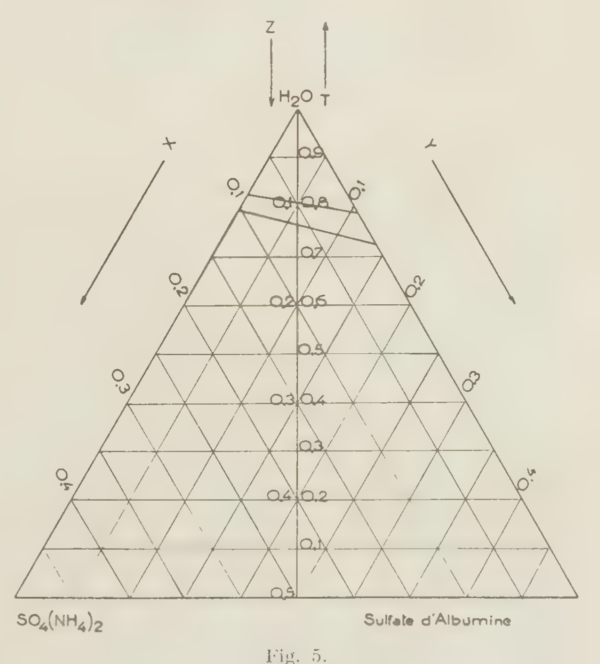


Fig. 5.

sérum-albumine à 20 °C. Dans les deux phases l'albumine a été dosée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, l'ion sulfate par précipitation par le chlorure de baryum (la fin de précipitation étant

mise en évidence par variation de pente de la courbe conductimétrique), l'ion ammonium par titrage de l'ammoniac déplacé par la soude après élimination de l'albumine par coagulation. Après avoir vérifié que le nombre n de charges apportées par la macromolécule d'albumine (dont la masse a été prise égale à 67 500) restait approximativement constant, nous

Fig. 6.

avons adopté définitivement la valeur moyenne $n = 120$. Ces résultats analytiques sont représentés graphiquement sur les figures 5, 6 et 7. La figure 5 permet de localiser la région où il est possible d'étudier la précipitation totale de la sérum-albumine par le sulfate d'ammonium. La figure 6 représente à plus grande échelle la zone intéressante et, sur la figure 7, nous avons encore dilaté les échelles de façon à situer clairement les points figuratifs des systèmes totaux et des phases qui se séparent par précipitation. Nous y avons, de plus, porté les axes x et y sur deux directions orthogonales, ce qui revient à faire une affinité sur l'une de ces variables. La solubilité de la substance protéique étant très faible dans les solutions de sulfate de concentration supérieure à 28 %, la courbe de solubilité y est confondue avec l'axe des x.

L'ensemble des droites de correspondance forme un faisceau légèrement divergent vers l'axe eau-sulfate d'albumine. Cette disposition nous amène à conclure que la phase solide qui se dépose lors de la précipitation doit être considérée comme un sulfate d'albumine hydraté et non comme de l'albumine pure ou hydratée. La liaison entre le macrocation et l'ion sulfate étant de nature électrostatique est réversible lorsqu'on revient dans des milieux de force ionique plus faible et l'ion minéral peut être éliminé de la solution obtenue par dialyse ou électrodialyse.

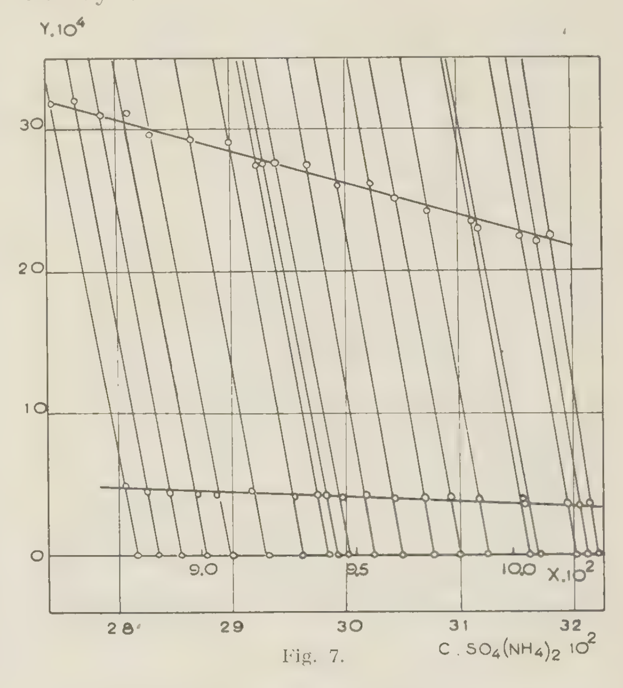


Fig. 7.

L'analyse que nous venons de faire du phénomène ne nous permet pas de préciser de façon certaine la

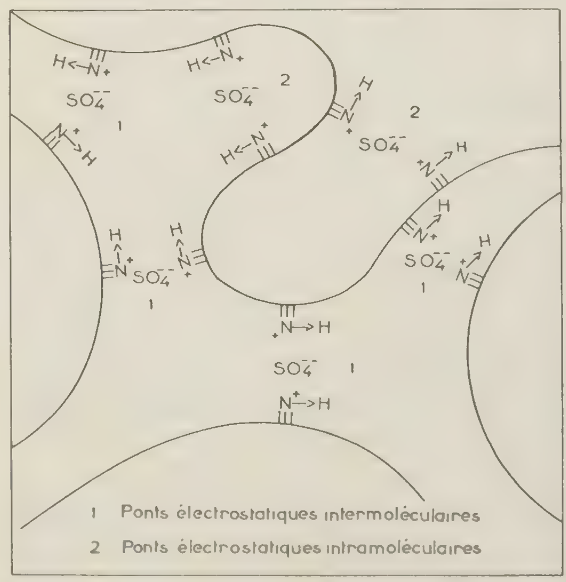


Fig. 8.

structure du sulfate d'albumine. Nous savons seule-

ment que la macromolécule protéinique intervient par un apport d'environ 120 charges électropositives mais il n'est pas possible de distinguer un mécanisme de précipitation dans lequel l'anion minéral établirait de véritables ponts inter ou intra-moléculaires, d'une simple fixation d'ions sulfate entraînant uniquement un alourdissement de la structure organique. Les deux cas extrêmes à envisager sont représentés graphiquement sur les figures 8 et 9.

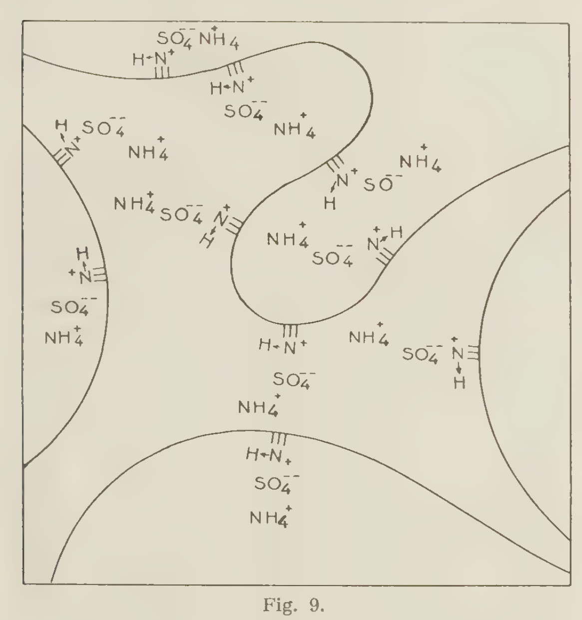


Fig. 9.

En supposant le sulfate d'albumine sous la forme $A^{120+} \ldots (SO_4^{--})_{60}$ il est possible d'évaluer la quantité d'eau apparemment fixée à partir de l'ordonnée y_0 du point d'intersection de la droite de conjugaison avec l'axe eau-sulfate d'albumine. Nous en avons déduit le nombre de molécules-gramme d'eau associées à une molécule gramme (67 500 g) d'albumine (fig. 10).

La courbe d'hydratation ainsi obtenue rappelle celle présentée par un polymère non ionique [13] en présence de solutions aqueuses d'un sel précipitant.

Interprétation des résultats.

Les résultats précédents nous amènent à envisager que le phénomène de précipitation de l'albumine par les sels tels que les sulfates et les phosphates alcalins n'est pas uniquement un phénomène de relargage provoqué par une distribution irrégulière des deux constituants diélectriques de la solution dans le champ électrique créé par les ions minéraux. Il fait également intervenir une liaison saline entre l'un des ions de l'électrolyte précipitant et les macromolécules polypeptidiques. Il s'ensuit que la précipitation d'une fraction protéinique par un anion minéral est soumise d'abord aux conditions de pH nécessaires pour amener un nombre suffisant de sites à l'état électro-positif et ensuite à la réalisation d'un milieu de force ionique convenable pour provoquer le relargage de l'édifice.

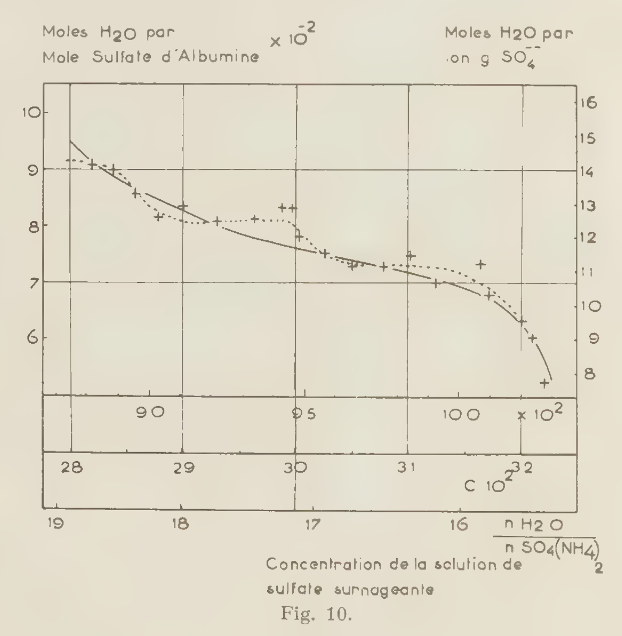


Fig. 10.

Nos conclusions, en accord avec celles de Dervichian et Mosse [9], font apparaître l'ensemble des facteurs dont il faut tenir compte dans l'interprétation quantitative de la solubilité des substances protéiques. Les droites de conjugaison du diagramme ternaire eau-sulfate d'ammonium-sulfate d'albumine ne passant pas par le point représentatif de ce dernier, la solubilité n'est en principe définie que pour des systèmes représentés par des points alignés sur une même droite de conjugaison. De plus, nous avons également observé, comme le signalent ces auteurs, que la composition des phases qui se séparent dépend de la position du point représentatif du système total sur la droite de conjugaison. Dans la zone de concentration qui correspond à une précipitation incomplète du polypeptide, l'impossibilité de définir une courbe de solubilité indépendante de la quantité d'albumine initialement introduite indique que la précipitation partielle s'accompagne d'un fractionnement d'espèces de solubilités légèrement différentes. Bien que la composition des précipités soit expérimentalement moins bien définie que celle des solutions, il existe cependant des écarts significatifs entre les compositions de phases solides, iso-

lées dans des conditions de centrifugation identiques, et correspondant à des points totaux alignés sur une même droite de conjugaison. Ce dernier phénomène se poursuit dans la zone de concentration où la précipitation du polypeptide est totale, ce qui exclut en principe l'hypothèse d'un fractionnement au cours de l'établissement de l'équilibre. Le point figuratif du précipité décrit alors l'état de gonflement de la protéine dans une solution de sulfate d'ammonium de concentration connue. Il est curieux de constater que cet état dépend de la quantité d'albumine précipitée alors que les surnageants sont apparemment identiques. Si nous admettons que le gonflement de la phase solide est assuré par une surpression osmotique de l'eau suivant l'image qu'en donnent PROCTER et WILSON [14], nous sommes amenés à présumer que le plus faible gonflement observé dans les systèmes initialement plus riches en matière protéique est dû à l'apparition, dans le surnageant, d'un plus grand nombre de molécules de petite taille qui peuvent être des segments polypeptidiques non précipitables ou des molécules d'ammoniac provenant de la réaction d'échange (fig. 11) :

C = O
(−) O
(+) N ↗ H
\+ SO_4 (NH_4)(NH_4) +
O = C
(−) O
H ↖ N (+)

N⁺ ↘ H
SO_4^{--}
H ↖ N
C = O
OH
OH
C = O
\+ $2NH_3$

Fig. 11.

Conclusion.

La répartition des réactifs dans les deux phases qui se séparent au cours du relargage de l'albumine par le sulfate d'ammonium peut être interprétée en considérant l'action électrique différentielle qu'exercent les ions minéraux sur les molécules d'eau et d'albumine préalablement salifiées. Ce mécanisme justifie l'influence simultanée du pH et de la force ionique sur la solubilité du polypeptide. En première approximation le précipité peut être considéré comme un sulfate d'albumine hydraté gonflé par la solution-mère. Des interactions d'une toute autre nature interviennent dans le cas des sels alcalino-terreux et des sels de métaux de transition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de la sérum-albumine de cheval.

Nous avons opéré suivant une méthode analogue à celle proposée par SÖRENSEN. Cinq litres de sang de cheval non défibriné, dont on a évité la coagulation par addition immédiate de 10 grammes d'oxalate de sodium anhydre, sont, après refroidissement, centrifugés pendant dix minutes dans un appareil maintenu à 5 °C. On sépare de cette façon les érythrocytes et l'oxalate de calcium formé, du plasma à partir duquel l'albumine sera préparée.

La séparation de la fraction albuminique utilise les solubilités différentes des diverse protéines du sérum, dans des milieux de force ionique et de pH variables. L'ajustement de la solution à une valeur déterminée de la force ionique est assuré par addition d'une solution saturée de sulfate d'ammonium et celui du pH par introduction d'acide sulfurique ou d'ammoniaque. Les précipitations ont lieu avec agitation, à température ambiante, et les centrifugations sont faites, lorsque l'équilibre est atteint, dans une centrifugeuse refroidie suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'échauffement notable du liquide traité.

Nous décrivons ci-dessous une opération type pour 1 000 cm³ de plasma.

Dans 1 000 cm³ de plasma, ajouter goutte à goutte, avec une agitation convenable pour éviter toute surconcentration du réactif versé, 1 000 cm³ d'une solution aqueuse presque saturée de sulfate neutre d'ammonium (3,95 M 42,6 %). Les mousses qui se forment sont éliminées. Le pH du milieu diminue lentement au cours de l'opération de 7,80 à 7,10 et les globulines précipitent. Après avoir attendu l'équilibre, le précipité est séparé de la solution albuminique par centrifugation. Cette solution est amenée à pH 4,80 par addition d'une quantité suffisante (environ 30 cm³) d'une solution normale d'acide sulfurique. L'albumine précipite alors et est séparée.

Le précipité albuminique est redissous dans de l'eau distillée. La solution est portée à pH 7 par addition d'ammoniaque, et on provoque la précipitation des globulines entraînées par l'albumine dans l'opération précédente par une nouvelle addition d'un volume égal de sulfate d'ammonium saturé. Ces globulines étant séparées, l'albumine est définitivement extraite en abaissant de nouveau le pH à 4,80.

Le précipité d'albumine purifiée ainsi obtenu est redissous dans le minimum d'eau distillée. On obtient de cette façon, après élimination aussi complète que possible des sels minéraux, une solution albuminique de concentration voisine de 4 % qui peut

être éventuellement concentrée, par évaporation à travers une membrane cellulosique.

La quantité d'albumine ainsi extraite à partir de 1 000 cm³ de plasma est de l'ordre de 12 à 15 grammes. Il est possible de diminuer nettement les pertes en abaissant le pH auquel on précipite la fraction albuminique jusqu'à 4,5. Au-dessous de cette limite il semble que la fraction obtenue cesse d'être homogène à l'électrophorèse.

Contrôle de la fraction albuminique séparée.

L'homogénéité des échantillons albuminiques utilisés a été contrôlée par électrophorèse sur papier. Les essais ont été effectués sur papier Arches 302 imprégné d'une solution tampon de véronal et de véronal sodé fixant le pH à 8,75, sous une tension continue de 300 volts pendant six heures. Le révélateur utilisé était une solution saturée de chlorure mercurique dans l'alcool à 95 %, additionnée de 1 ‰ de bleu de bromophénol.

Sans précautions spéciales, les déplacements des différentes fractions protéiniques pures sont comparables à ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir d'un sérum total, et peuvent être utilisés pour une identification de ces fractions. Il est possible d'améliorer la définition des vitesses de déplacement, en s'attachant à éviter l'échauffement et l'évaporation à la surface de la bande, et en rendant celle-ci aussi horizontale que possible. Un montage satisfaisant peut être réalisé en plaçant la bande entre deux plaques de verre nettoyées préalablement avec une solution hydro-alcoolique de potasse de façon à éviter la rétention par le verre, et en opérant à basse température.

Nous avons vérifié de cette façon que l'albumine préparée correspondait à la fraction la plus rapide des séro-protéides, et ce contrôle nous a permis de mettre en évidence le manque d'homogénéité des fractions séparées en milieu trop acide.

Étude d'un équilibre de précipitation dans le sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium.

Les essais sont effectués en mélangeant, en proportions variables, une solution aqueuse dialysée contenant environ 3,7 % de sérum-albumine de cheval (solution A) et une solution aqueuse presque saturée de sulfate d'ammonium titrant 41,90 % en poids de sel minéral (solution S).

La concentration de la solution A est contrôlée fréquemment par pesée d'un extrait sec obtenu à l'étuve à 105 °C à partir d'une prise d'essai également pesée; celle de la solution S, après dilution, par détermination conductimétrique de la fin de précipitation du sulfate de baryum au cours de l'addition d'une solution titrée M/20 de chlorure de baryum.

Dans un tube à centrifugation de 7 cm³, préalablement taré, on introduit avec une pipette graduée un volume de solution A compris entre 1 et 2,5 cm³. La quantité exacte de solution admise est pesée par différence. A l'aide d'une burette à pointe fine, on ajoute goutte à goutte la solution de sulfate, le volume total n'étant jamais supérieur à 5 cm³. Une nouvelle pesée permet d'évaluer avec précision la quantité de sulfate ajoutée. La composition du système total est ainsi déterminée.

Le tube, bouché, retourné plusieurs fois de façon à faciliter la diffusion des réactifs, est abandonné pendant plusieurs heures pour laisser un équilibre s'établir entre les phases qui se séparent. Chaque échantillon, placé dans une tête conique, est centrifugé pendant 15 minutes dans un appareil réfrigéré suffisamment pour éviter tout échauffement notable. Il est alors possible de séparer une solution surnageante claire d'un culot protéinique blanc rassemblé sur la paroi du tube.

La solution est centrifugée une seconde fois, de façon à éliminer toute particule en suspension, et sa densité optique est mesurée en lumière ultraviolette à 278 mμ pour évaluer sa concentration en albumine. Elle est ensuite versée dans un tube taré, pesée et amenée à 100 cm³. Dans la solution diluée, l'ion sulfate est dosé avec une solution titrée de chlorure de baryum (la fin de précipitation du sulfate insoluble étant mise en évidence par une variation rapide de la conductivité) et l'ion ammonium par déplacement par la soude après élimination des substances protéiques par coagulation et filtration.

Le précipité protéinique est égoutté, pesé, dans le tube à centrifuger, redissous dans l'eau distillée et amené à 50 cm³. Sur la nouvelle solution, on procède aux mêmes opérations que sur la première.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus sont suffisants pour situer les points représentatifs des phases séparées sur le diagramme *xyzt* déjà décrit.

Dosage d'une solution aqueuse d'albumine par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet.

L'évaluation spectrophotométrique des protéines en solution aqueuse est fondée sur l'absorption caractéristique du noyau aromatique vers 2 780 Å (fig. 12). Dans les polypeptides naturels, ces noyaux sont introduits par la tyrosine, le tryptophane et la phényl alanine. De ces trois amino-acides, la tyrosine seule possède une fonction latérale phénolique ionisable et est susceptible de présenter une structure électronique variable avec le pH. L'étude du spectre d'absorption de la sérum-albumine en solution aqueuse fait effectivement apparaître un maximum

de densité optique à 2 780 Å dont l'amplitude peut être reproduite avec un écart de 1 à 2 % dans la mesure où toutes précautions sont prises pour diminuer les phénomènes parasites de diffusion.

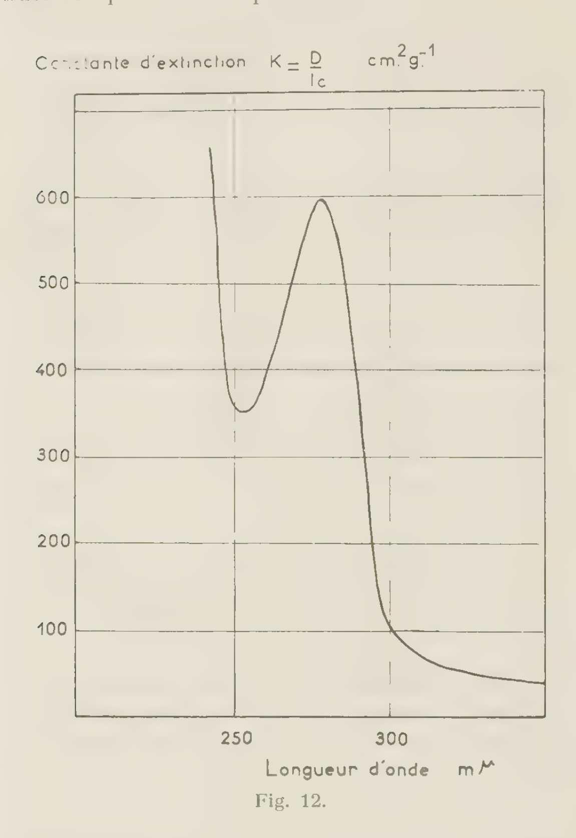


Fig. 12.

Cette propriété peut être utilisée pour un dosage rapide de l'albumine en solution et nous avons déterminé, dans ce but, la constante d'extinction du polypeptide dans l'eau à cette longueur d'onde. L'addition de sulfate d'ammonium ne modifie pas la valeur de celle-ci.

La constante d'extinction définie par l'expression

$$K = \frac{D}{lc}$$

D : densité optique;
l : épaisseur de la cuve (en cm);
c : concentration en unités cgs ($g.cm^{-3}$)
a pour valeur moyenne

$$K_{2780\ \text{Å}} = 600\ cm^2\ g^{-1}$$

Remarque : la présence de globulines dans l'albumine se traduit par un accroissement apparent de la constante d'extinction.

Dosage du sulfate par conductimétrie.

La méthode utilise la variation rapide de conductivité qui accompagne la fin de précipitation des ions SO_4^{2-} par le chlorure de baryum. Les résultats obtenus sont entachés d'une erreur systématique par défaut, due à l'adsorption des ions sulfate à la surface du sulfate de baryum précipité. Les résultats n'en sont pas moins significatifs si toutes les mesures sont faites dans les mêmes conditions de concentration. Dans ce cas, les mesures différentielles gardent leur valeur sans qu'il soit nécessaire de faire de correction.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes : une prise d'essai de volume convenable (5 ou 10 cm³) est amenée par addition d'eau distillée à un volume de 30 cm³ environ (volume suffisant pour l'immersion des électrodes). Un système magnétique permet d'agiter la solution pendant que le réactif titrant est ajouté avec une burette à pointe fine. Les mesures de résistance sont faites à intervalles réguliers et les conductivités trouvées sont corrigées par le facteur de dilution

$$\chi_{corr.} = \chi \cdot \frac{30 + n}{30}$$

La courbe représentant la variation de la conductivité en fonction du volume de solution de chlorure de baryum M/20 ajouté présente deux segments rectilignes dont l'intersection indique le volume équivalent de réactif titrant.

Dosage des ions ammonium.

Le dosage des ions NH_4^+ a été effectué par la méthode usuelle de déplacement de l'ammoniac par la soude et rétention du gaz dégagé dans un excès d'acide sulfurique titré. La méthode n'est applicable à une solution contenant également des matières protéiques que si celles-ci ont été préalablement éliminées par coagulation et filtration. Nous avons opéré cette séparation par chauffage après addition d'une solution tampon acide acétique — acétate de sodium et filtration de l'albumine coagulée.

Détermination du nombre de sites électro-positifs portés par la macromolécule polypeptidique.

Cette mesure a été réalisée en comparant systématiquement les résultats relatifs au dosage des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans les précipités albuminiques.

L'électroneutralité du précipité exige que :

$$nN_{A^{n+}} + N_{NH_4^+} = 2N_{SO_4^{--}}$$

et en admettant une masse moléculaire de 67 500 pour l'albumine

$$n \quad (2N_{SO_4^{--}} - N_{NH_4^+}) \frac{67.500}{m}$$

N_{SO4}^{--} et N_{NH4}^{+} étant le nombre d'ions grammes SO_4^{--} et NH_4^+ et m la masse d'albumine dans l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. M. Klotz, F. M. Walker, R. B. Pivan. — *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1486.
F. R. N. Gurd et D. S. Goodman. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 670.
C. Tandord. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 211.
I. M. Klotz, I. L. Faller et J. M. Urquhart. — *J. phys. colloïd. Chem.*, 1950, **54**, 18.
I. M. Klotz et H. G. Curme. — *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 939..
(2) J. Duclaux et A. Durand-Gasselin. — *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 189.
A. Durand-Gasselin et J. Duclaux. — *J. Chim. phys.*, 1940, **37**, 89.
F. Boyer-Kawenoki et J. Duclaux. — *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 202.
J. Duclaux. — *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 401.
Mme Dobry. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 49.
J. Duclaux et C. Cohn. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 243.
(3) P. Debye. — *Z. phys. Chem.* (Lepzig), 1927, **130**, 56.
(4) J. Neel. — *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 768.
(5) J. Neel. — *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, 708.
G. Champetier et O. Yovanovitch. — *C.R.*, 1952, **234**, 837.
O. Yovanovitch. — *C.R.*, 1955, **240**, 429.
(6) H. Chick et C. J. Martin. — *Biochem. J.*, 1913, **7**, 380.
(7) S. P. L. Sörensen et M. Hoyrup. — *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1917, 12.
(8) A. Bonot. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1947, **29**, 1043.
(9) D. G. Dervichian. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, **24**, 337.
D. G. Dervichian et J. Mosse. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1953, **35**, 1287.
J. Mosse. — Thèse, 1957 : *Annales de l'I.N.R.A.*, 7, rue Keppler, Paris 7e.
(10) P. Pascal. — *Nouveau traité de Chimie Minérale*, 1956, tome 1, p. 65, Masson Ed.,
(11) C. Ghampetier. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.
(12) G. Champetier et J. Neel. — *Bull. Soc. chim.*, 1949, M **16**, 930.
(13) J. Neel. — *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 870.
(14) H. R. Procter et J. R. Wilson. — *J. chem. Soc.*, 1916, **109** 307.

N° 46. — LE SYSTÈME $H_2 — N_2 — NH_3$ CONSIDÉRÉ COMME UNE SOLUTION RÉELLE CALCUL DES PROPRIÉTÉS A PARTIR DES DONNÉES P.V.T.

par Carroll O. BENNETT

(Manuscrit reçu le 29.4.58.)

SOMMAIRE

Il est intéressant de connaître les erreurs introduites dans des calculs de thermodynamique ou de cinétique chimique par l'emploi des hypothèses usuelles du gaz parfait ou de la solution idéale. Le calcul de ces erreurs pour le système $H_2 — N_2 — NH_3$ est le but de ce travail. Les fugacités des composants des mélanges ont été calculées à partir des données P.V.T. Bien que ce système soit un des mieux étudiés expérimentalement, le nombre restreint des mélanges connus ne permet d'obtenir qu'une précision médiocre dans les calculs, mais les résultats peuvent très bien illustrer l'aspect des écarts possibles dans le cas d'un tel système.

La synthèse de l'ammoniac,

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad (1)$$

s'effectue ordinairement en présence d'un catalyseur, à des températures de 400 °C à 500 °C, et à des pressions de 300 atm à 1 000 atm. Bien que cette réaction soit utilisée couramment depuis longtemps pour la fabrication de l'ammoniac, on ignore encore les détails du comportement thermodynamique et cinétique des mélanges de N_2, H_2 et NH_3.

Le calcul des écarts entre certaines propriétés réelles du mélange en question et celles que l'on calcule d'après les hypothèses du gaz parfait ou des solutions idéales souligne encore l'intérêt qu'il y aurait à établir une théorie qui permettrait de calculer ces propriétés à partir de celles des gaz purs.

En ce qui concerne la cinétique chimique de la réaction en présence du catalyseur usuel de fer activé par Al_2O_3 et K_2O, la théorie proposée par TEMKINE et PYCHEV [1], déjà acceptée par beaucoup d'auteurs [7, 6, 11], paraît la plus raisonnable. Cette théorie conduit à une équation valable à haute pression de la forme [2] :

$$r = k\left[K\frac{f_2 f_3^3}{f_1^2} - 1\right]\left[\frac{f_1^2}{f_3^2}\right]^{-\alpha} \qquad (2)$$

dans laquelle :

r : vitesse de réaction;

k : constante, fonction de la pression et de la température seulement;

f_i : fugacité du composé i;

α : constante, prise ci-après à 0,5.

K : constante d'équilibre, fonction de la température seulement;

Les indices signifient :

1 : ammoniac; 2 : azote; 3 : hydrogène.

Rappelons les définitions thermodynamiques :

$$K = e^{-\Delta F_0/RT} = \left[\frac{f_1^2}{f_2 f_3^3}\right] \text{à l'équilibre chimique} \qquad (3)$$

et

$$\left.\begin{aligned} d\bar{F}_i &= RT\, d\, ln\, f_i \\ \lim_{p \to 0} {}^{f_i}/_{px_i} &= 1{,}0 \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

où

p : pression totale;

x_i : fraction moléculaire du composant i;

$F = H — TS$: enthalpie libre.

A l'équilibre chimique, où $r = 0$, l'équation (2) se réduit évidemment à l'équation (3).

Partant des expériences cinétiques [3], l'on peut obtenir les valeurs de r en fonction de x_1 pour un rapport $(x_3/x_2)_{initial}$ donné et pour une pression et une température données. Pour mettre l'équation (2) à l'essai, c'est-à-dire pour voir si k reste constant quand x_1 varie de zéro à $(x_1)_{équil.}$, il faut pouvoir calculer les valeurs de f_i en fonction de x_1. On prendra ici pour $(x_3/x_2)_{initial}$ la valeur de 3,0.

Posons

$$f_i = \Phi_i p x_i = \Phi_i p_i \qquad (5)$$

où l'on définit

Φ_i : coefficient de fugacité,

p : pression totale,

p_i : pression partielle.

Pour simplifier à l'extrême, on peut supposer des gaz parfaits, c'est à-dire $\Phi = 1{,}0$. On verra que cette hypothèse donne de très mauvais résultats.

Il est plus raisonnable d'admettre l'hypothèse des solutions idéales, en posant :

$$f_i = f_i^0\, x_i \qquad (6)$$

où $f_i^0 = f_i$ pour $x_i = 1{,}0$, aux mêmes pressions et températures que le mélange. Autrement dit, on pose

$$\Phi_i = \Phi_i^0 = \frac{f_i^0}{p}.$$

Pour voir les écarts entre les solutions réelles et les solutions idéales, il paraît commode de poser :

$$f_i = \gamma_i f_i^0 x_i \qquad (7)$$

où γ_i, coefficient d'activité, est égal à 1,0 pour les solutions idéales.

La fugacité d'un composant pur ou d'un mélange se calcule par la relation

$$ln\, f/p = \frac{1}{RT} \int_0^p B dp \qquad (8)$$

où

$$B = v - RT/p \qquad (9)$$

On obtient v, donc B, en fonction de la pression à température constante pour des substances pures ou pour des mélanges, par des déterminations de relations F (P, V, T) = 0. Une fois f connu pour un certain nombre de mélanges de compositions convenables, on trouve les fugacités des composants dans les mélanges par les équations suivantes, qui viennent directement de la définition de la fugacité et des propriétés de l'enthalpie libre molaire partielle (potentiel chimique) [27, 28, 29] :

$$ln \frac{f_1}{x_1} = ln\, f + (1 - x_1) \frac{\partial\, ln f}{\partial\, x_1} - x_3 \frac{\partial\, ln\, f}{\partial\, x_3} \qquad (10)$$

$$ln \frac{f_2}{x_2} = ln\, f - x_1 \frac{\partial\, ln\, f}{\partial\, x_1} - x_3 \frac{\partial\, ln\, f}{\partial\, x_3} \qquad (11)$$

$$ln \frac{f_3}{x_3} = ln\, f - x_1 \frac{\partial\, ln\, f}{\partial\, x_1} + (1 - x_3) \frac{\partial\, ln\, f}{\partial\, x_3} \qquad (12)$$

Des f_i on déduit facilement les valeurs de Φ_i ou de γ_i.

En ce qui concerne la comparaison quantitative de l'équation (2) avec l'expérience cinétique, la plupart des données cinétiques n'existent malheureusement qu'aux températures supérieures à 400 °C [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] et les données de (P.V.T.) n'existent pas aux températures supérieures à 300 °C [13]. On se bornera donc à calculer les valeurs de r/k obtenues à partir de l'équation (2) à des températures où il existe les données P.V.T. nécessaires à ce calcul, mais cela permettra de montrer les différences importantes qu'il y a entre le comportement des gaz parfaits, des solutions idéales et des solutions réelles.

On fera d'abord le calcul à 150° et à 300 atm, conditions expérimentales extrêmes des travaux de Michels et al. [14, 15]. On se servira aussi des résultats de Kazarnovskii et al. [13]. On utilisera les données sur l'azote, l'hydrogène et leurs mélanges fournies par Wiebe et Gaddy [16], et les calculs déjà effectués par Bol'Chakov [17].

La figure 1 montre la distribution des compositions pour lesquelles des données existent à 150° et 300 atmosphères.

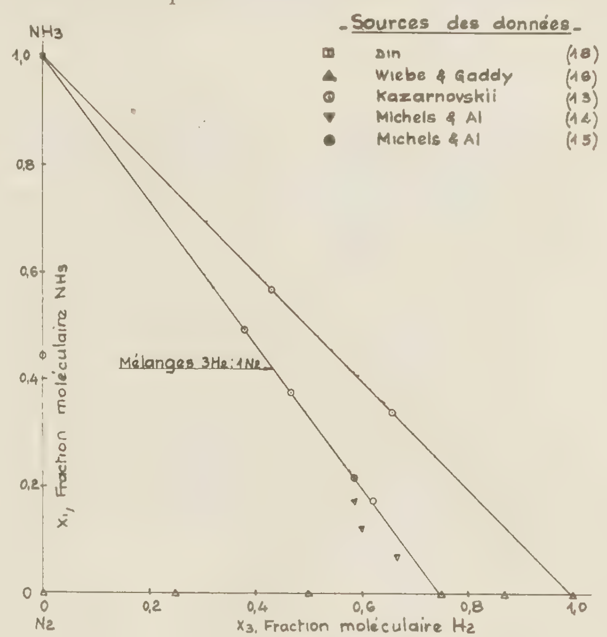


Fig. 1. — Les compositions étudiées dans le système H_2 — N_2 — NH_3.

Le tableau 1 donne les fugacités calculées à partir de ces données. Les données de Din [18] et de Michels et al. [14, 15] permettent de calculer la fugacité à partir des fonctions thermodynamiques :

TABLEAU I

Les fugacités des mélanges expérimentaux.

150°, 300 atmosphères.

NH_3 x_1	N_2 x_2	H_2 x_3	log f	f, atm
1,0	0	0	2,057	114,1 = f_1^0
0	1,0	0	2,534	342,3 = f_2^0
0	0	1,0	2,538	344,1 = f_3^0
0,071	0,264	0,665	2,533	341,3
0,123	0,276	0,601	2,527	336,1
0,1756	0,2388	0,5856	2,519	330,6
0,218	0,196	0,586	2,511	324,0
0	0,8	0,2	2,537	344,6
0	0,6	0,4	2,450	346,6
0	0,4	0,6	2,541	347,5
0	0,2	0,8	2,540	346,7
0,3475	0	0,6525	2,452	283,0
0,5749	0	0,4251	2,361	225,8
0,4440	0,5560	0	2,403	253,2
0,1742	0,2065	0,6195	2,514	326,4
0,3800	0,1550	0,4650	2,448	280,5
0,4950	0,1262	0,3788	2,387	243,9

$$RT\, ln\, f/f^0 = (H - H_0) - T\,(S - S_0) \qquad (13)$$

Les données sur les mélanges H_2—N_2 s'obtiennent à l'aide des valeurs de γ_i calculées par Bol'Chakov [17], par la formule

$$ln\ f = x_2\ ln\ f_2^0\gamma_2 x_2 + x_3\ ln\ f_3^0\gamma_3 x_3 \qquad (14)$$

Bol'Chakov donne les valeurs de f^0_i et de γ_i pour une série de x_2 (et x_3) calculés à partir des résultats expérimentaux de Wiebe et Gaddy [16].

Les données de Kazarnovskii et al. [13] ont été traitées de la façon suivante.

On pose :

$$\Delta = p - p_{BB} \qquad (15)$$

où

$$p_{BB} = \frac{RT}{v} + \frac{\beta}{v^2} + \frac{\gamma}{v^3} + \frac{\delta}{v^4} \qquad (16)$$

d'après l'équation de Beattie-Bridgeman [19].

Pour des valeurs de v et de T (donc p) données on montre que

$$RT\ ln\ f = RT\ ln\frac{RT}{v} + \frac{2\beta}{v} + \frac{3\gamma}{2v^2} + \frac{4\delta}{3v^3} + v\Delta + \int_v^\infty \Delta dv \qquad (17)$$

Les coefficients β, γ et δ de l'équation de Beattie Bridgeman ont pour expressions :

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2 \qquad (18)$$

$$\gamma = RTB_0 b + A_0 a - RcB_0/T^2 \qquad (19)$$

$$\delta = RcB_0 b/T^2 \qquad (20)$$

Les constantes A_0, B_0 etc..., pour les mélanges se déduisent des constantes des gaz purs en combinant linéairement les racines carrées de A_0 et en combinant toutes les autres constantes linéairement [20, 21]. Les constantes de N_2 et H_2 sont empruntées à Deming et Shupe [22], et celles de NH_3 à Beattie et Lawrence [23].

Les valeurs de Δ ainsi trouvées sont portées en fonction de v dans la figure 2. On trouve les valeurs de v et à 300 atmosphères par tâtonnements, puis on calcule f par l'équation (17). Il est évident que l'équation de Beattie-Bridgeman est peu précise aux volumes spécifiques inférieurs à 250 cc/ mole. Dans les calculs exposés plus loin, effectués pour des conditions différentes de température et de pression, on utilisera donc simplement le résidu B de l'équation (9).

On s'est servi de l'équation de Beattie-Bridgeman pour ces calculs en partie pour vérifier les calculs de Kazarnoskii et al, qui l'ont utilisée pour avoir la densité du gaz de remplissage de leur appareil. Bien que le volume spécifique du remplissage soit au moins 320 cc/ mole, cette approximation introduit une certaine erreur dans leurs données.

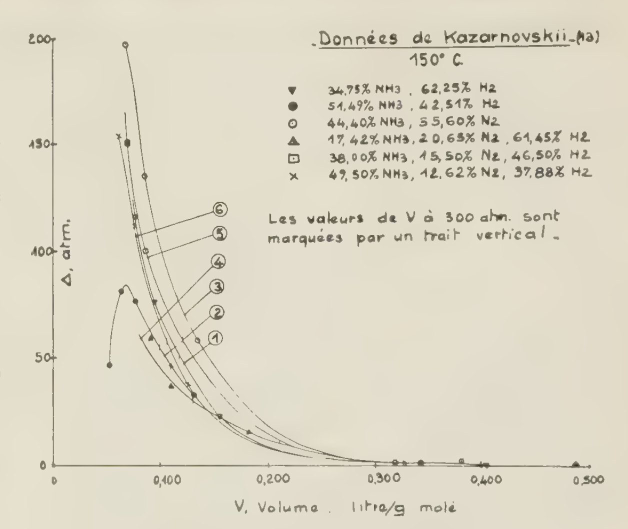


Fig. 2. — Écarts entre les données et l'équation de Bbattie-Bridgemann. ($\Delta = p - p_{BB}$ (voir texte).

La figure 3 représente la variation de fugacité en fonction de x_1 pour les trois tranches prises sur

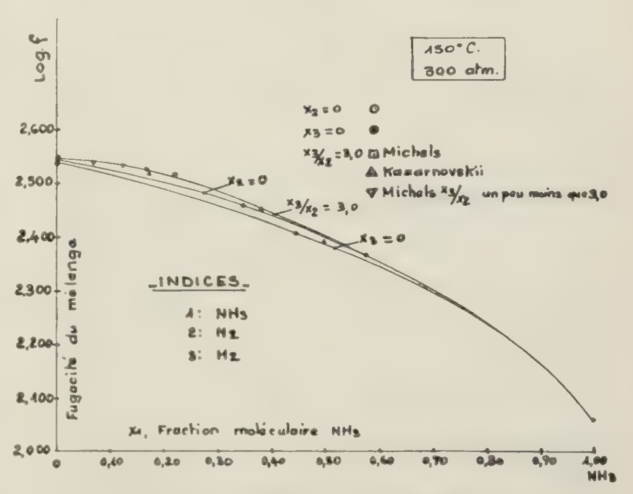


Fig. 3. — Variation de log (fugacité) en fonction de la fraction moléculaire de NH_3.

les valeurs $x_2 = 0$, $x_3 = 0$ et $x_3/x_2 = 3{,}0$. Puisque log f varie très lentement avec x_3, à x_1 constant, les données de Michels et al. sur les mélanges figurent aussi sur la courbe $x_3/x_2 = 3{,}0$.

Les valeurs des fugacités de la figure 3 sont reportées sur la figure 4, qui fournit les valeurs de

$\partial \log f / \partial x_3$. Ces dérivées ne sont pas connues avec une grande précision, mais comme leur valeur absolue est faible, ceci n'apporte qu'une petite correction dans le calcul des f_i. Les valeurs de $\partial \log f / \partial x_1$ sont

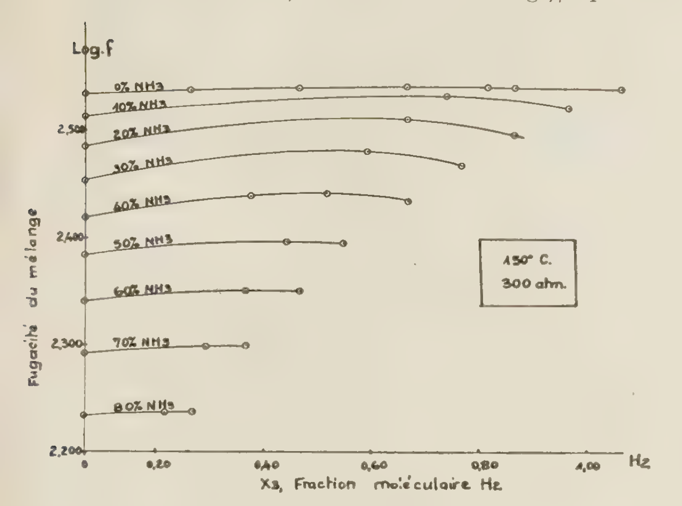


Fig. 4. — Graphique pour la détermination de $\partial \log f / \partial x_3$.

ensuite tirées de la figure 5, et les coefficients d'activité, γ_i, donnés dans le tableau II, sont obtenus par l'emploi des équations (10), (11), (12) et (7).

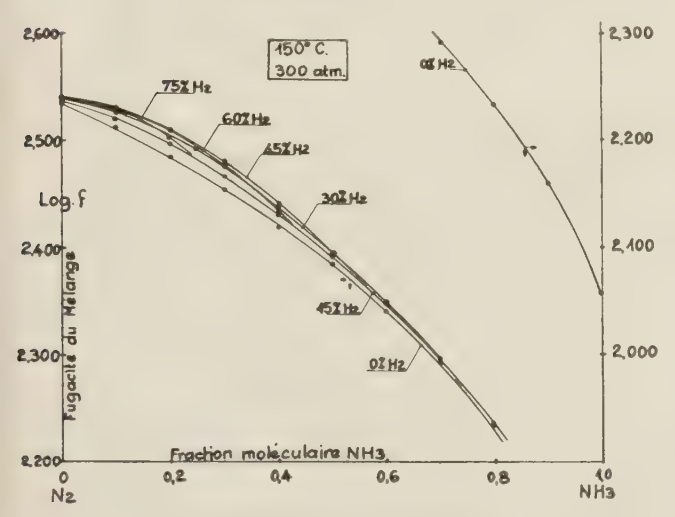


Fig. 5. — Graphique pour la détermination de $\partial \log f / \partial x_1$.

En utilisant une valeur de K de 6,92 (24) et l'équation (2) on a établi le tableau III qui donne les valeurs de r/k d'après les hypothèses formulées, ainsi que les valeurs de $R\gamma$, défini par :

$$R\gamma = \gamma_1^2 / \gamma_2 \gamma_3^3 \tag{21}$$

TABLEAU II

Coefficients d'activité.

$3H_2$: 1 N_2, 150°, 300 atmosphères.

x_1	γ_1	γ_2	γ_3
—	—	—	—
0	3,07	1,028	1,003
0,1	2,22	1,060	1,012
0,2	1,780	1,110	1,037
0,3	1,492	1,160	1,112
0,4	1,350	1,190	1,180
0,5	1,300	1,222	1,217
0,6	1,257	1,280	1,285
0,7	1,193	1,365	1,395
0,8	1,106	1,750	1,746
0,9	1,047	2,40	2,39
1,0	1,000	12,20	12,12

Il est évident que si la réaction avait lieu à 150° et à 300 atm et suivait toujours l'équation (2), les effets de l'imperfection des gaz seraient très importants. Les valeurs de r/k du tableau III sont représentées graphiquement figure 6. Ces conditions n'ont pas d'intérêt pratique pour la synthèse de l'ammoniac. Or, il y a d'autres réactions qui ont lieu à haute pression et à une température proche de la température critique de l'un des constituants, où il serait désastreux de ne pas considérer la non-idéalité des solutions. On pense immédiatement par exemple à l'hydratation de l'éthylène, à la polymérisation de l'éthylène, ou à la synthèse du méthanol. Cependant, il est intéressant de se rapprocher le plus possible de la température où la réaction (1) s'effectue. On a donc répété les calculs pour 300 atm et pour 1 000

TABLEAU III

Vitesse de Réaction

3 H_2 : 1 N_2 150°, 300 atmosphères.

x_1	$R\gamma$	(r/k) gaz parfait	(r/k) solution idéale	(r/k) solution réelle
—	—	—	—	—
0	9,08	—	—	—
0,1	4,46	30 600	112 300	54 800
0,2	2,54	11 420	42 000	27 500
0,3	1,392	5 450	20 100	18 280
0,4	0,927	2 810	10 230	11 580
0,5	0,766	1 420	5 220	6 600
0,6	0,605	669	2 460	3 645
0,7	0,382	282	1 038	1 970
0,8	0,1310	88,0	325	1 192
0,9	0,0332	11,58	50,9	440
1,0	0,000481	—	—	—
		gaz parfait	solution idéale	solution réelle
x_1 équil.		0,934	0,962	1,00

atm à 300 °C, température limite supérieure des données P.V.T. sur les mélanges $NH_3 — N_2 — H_2$ [13]. atm et 300 °C et à 1 000 atm et 300 °C semblables aux figures 4 et 5.

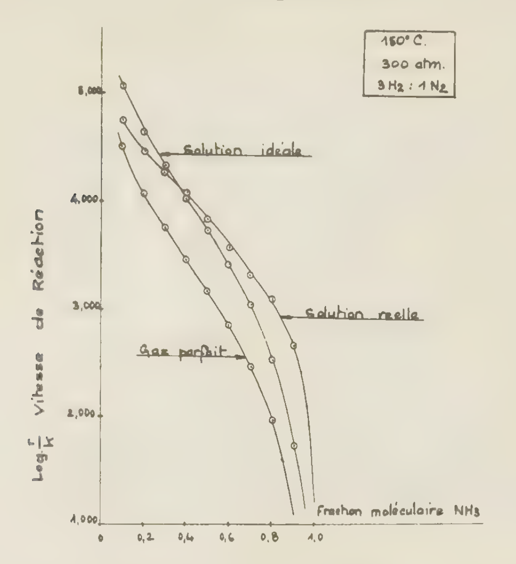


Fig. 6. — Vitesse de réaction suivant les hypothèses considérées à 150 °C et 300 atm.

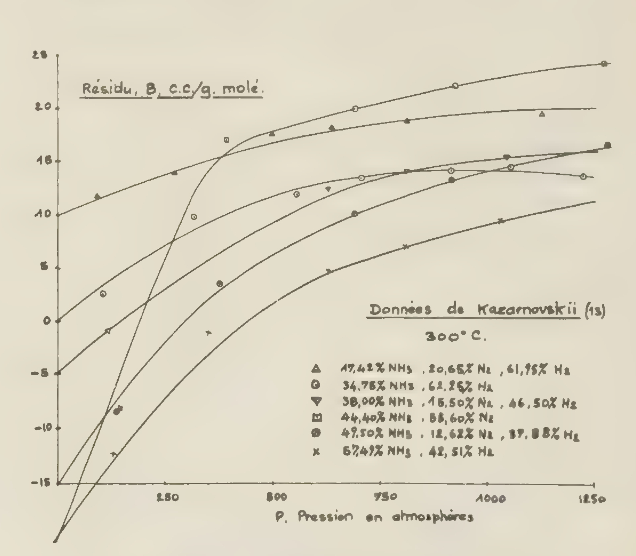


Fig. 7. — Résidu de l'équation du gaz parfait à 300 °C pour le système $H_2 — N_2 — NH_3$.

Ces données ne sont pas très précises, comme le montre la figure 7. A l'aide de cette figure, de l'équation (8), et des données de Wiebe et Gaddy [16] et Din [18] on a construit des graphiques à 300

Les résultats de ces calculs sont donnés au tableau IV et aux figures 8 et 9. Comme il est prévisible les écarts aux conditions idéales sont moins importants à 300 °C qu'à 150 °C, mais ils sont toujours consi-

TABLEAU IV

Vitesses de réaction et coefficients d'activité

$3\ H_2 : 1\ N_2$, 300 °C, 300 atm

$f_1^0 = 209$ atm $f_2^0 = 345$ atm $f_3^0 = 332$ atm.

x_1	γ_1	γ_2	γ_3	R_γ	(r/k) gaz parfait	(r/k) sol. idéale	$(r/k$ sol. réelle
0	1,180	1,000	1,000	1,39	—	—	—
0,2	1,191	0,997	1,011	1,37	8,80	16,80	14,35
0,4	1,158	1,003	1,032	1,215	2,11	4,12	3,62
0,6	1,083	1,052	1,093	0,846	0,311	0,867	0,937
0,8	1,035	1,174	1,220	0,501	—	—	—
1,0	1,000	1,545	1,605	0,1562	—	—	—

1 000 atm

$f_1^0 = 542$ atm $f_2^0 = 1\,700$ atm $f_3^0 = 1\,403$ atm

x_2	γ_1	γ_2	γ_3	R_γ	(r/k) gaz parfait	(r/k) sol. idéale	(r/k) sol. réelle
0	1,713	1,011	1,005	2,765	—	—	—
0,2	1,628	1,008	1,012	2,515	53,8	360	229,
0,4	1,410	1,057	1,068	1,542	13,2	8,88	72,2
0,6	1,250	1,143	1,200	0,790	3,05	21,2	25,5
0,8	1,080	1,572	1,860	0,1148	—	2,61	9,65
1,0	1,000	3,89	4,74	0,00244	—	—	—

dérables, surtout à 1 000 atm. A 450 °C et 300 atm, conditions d'exploitation de quelques procédés de synthèse de l'ammoniac, les écarts seraient encore plus petits, et cela peut expliquer le succès partiel des formules s'appuyant sur l'hypothèse des solutions idéales dans ces conditions. A 1 000 atm, même à des températures de l'ordre de 450 à 500 °C, les solutions seraient probablement éloignées des conditions idéales. Dans tous les cas, les calculs basés sur l'hypothèse des gaz parfaits sont à rejeter.

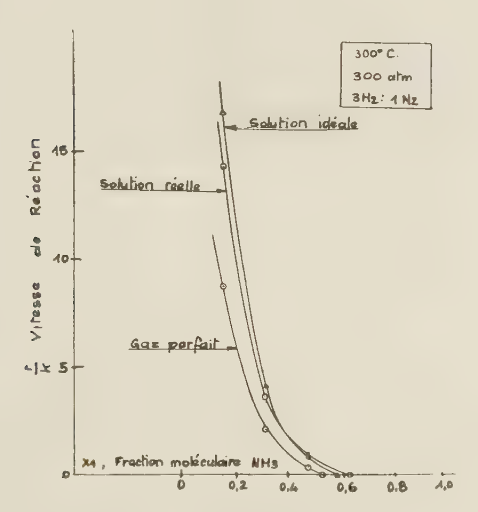


Fig. 8. — Vitesses de réaction suivant les hypothèses considérées à 300 °C et 300 atm.

Gillespie et Beattie [25] ont utilisé l'équation de Beattie-Bridgeman pour calculer l'équilibre de la réaction avec d'assez bons résultats, mais l'aspect de la figure 2 montre bien que l'emploi de cette équation d'état entraînera en général de graves erreurs.

TABLEAU V

Fraction moléculaire de NH_3 *à l'équilibre chimique* à 300 °C, 3 H_2 : 1 N_2.

p atm.	Gaz parfait	Solution idéale	Solution réelle	Calcul de Larson (26)
300	0,664	0,736	0,796	0,710
1 000	0,796	0,880	0,970	0,926

Larson [26] a mesuré la fraction d'ammoniac à l'équilibre à 300, 600 et 1 000 atmosphères à 450°, 475° et 500 °C. Il a extrapolé ses résultats à 300 °C et ceux-ci sont comparés aux résultats obtenus dans le présent travail au tableau V. L'accord n'est pas bon, et il est probable que l'extrapolation empirique de Larson est moins bonne que nos résultats.

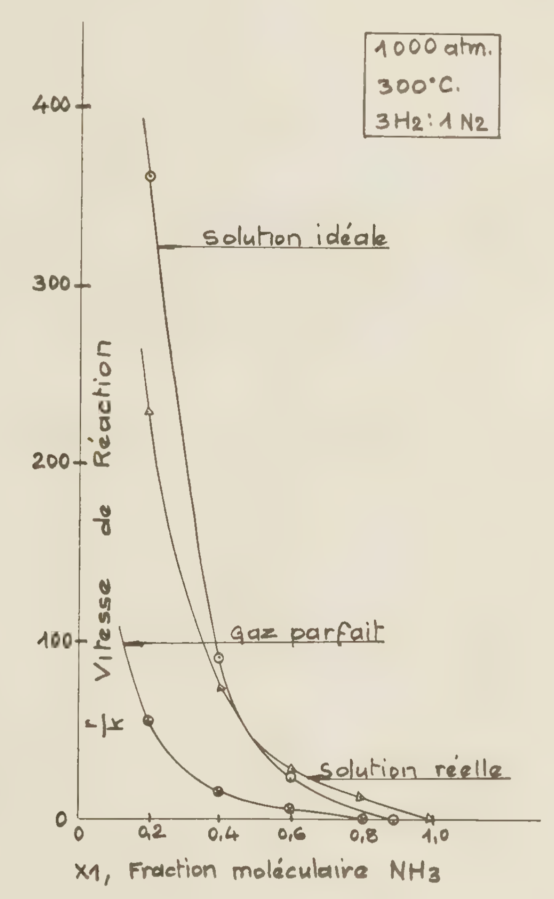


Fig. 9. — Vitesses de réaction suivant les hypothèses considérées à 300 °C et 1 000 atm.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. I. Temkine et V. Pychev. — *Acta Physicochim.* (U.R.S.S.), 1940, **12**, 327.
(2) M. I. Temkine. — *J. Phys. Chem.* (U.R.S.S), 1950, **24**, 1312.
(3) A. K. Mills. — Communication personnelle.
(4) A. Uchida et M. Kuraishi. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1955, **28**, 106.
(5) C. Bokhoven et W. Van Raayen. *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 471.
(6) I. P. Siderov et V. O. Livchits. — *Zh. fiz. Khimii* (U.R.S.S.), 1947, **21**, 1171; 1952, **26**, 538.
(7) A. Nielsen. — *An Investigation on Promoted Iron Catalysis for the Synthesis of Ammonia*, Copenhague, 1950.
(8) P. H. Emmett et J. T. Kummer. — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 677.
(9) J. A. Almquist et F. D. Crittenden. — *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 1307.

(10) A. T. Larson et R. S. Tour. — *Chem. and Met. Eng.*, 1922, **26**, 647.
(11) R. M. Adams et E. W. Comings. — *Chem. Eng. Progr.*, 1953, **49**, 359.
(12) D. Annable. — *Chemical Engineering Science*, 1952, **1**, 145.
(13) I. S. Kazarnovskii, G. B. Simonov et G. E. Aristov. — *J. Fiz. Kim.*, 1940, **14**, 774.
(14) A. Michels, T. Wassenaar, G. J. Wolkers, W. Van Saventer et A. J. Venteville. — *Appl. Sci. Research*, 1954, **4 A**, 180.
(15) A. Michels, T. Wassenaar, G. J. Wolkers, W. de Graaff et P. Louwerse. — *Appl. Sci. Research.*, 1951, **3 A**, 1.
(16) R. Wiebe et V. L. Gaddy. — *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 2300.
(17) P. Bol'Chakov. — *Acta Physico Chemica*, 1945, **20**, 259.
(18) F. Din. — *Thermodyanmic Functions of Gases*, Vol I, Butterworth's Scientific Publications London, 1956.
(19) J. A. Beattie et O. Bridgeman. — *J. amer. chem. Soc.* 1927, **49**, 1665; 1928, **50**, 3133, 3151; *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, 1928, **63**, 229.
(20) J. A. Beattie. — *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 19.
(21) J. A. Beattie et S. Ikehara. — *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, 1930, **64**, 127.
(22) E. W. Deming et L. E. Shupe. — *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 860.
(23) J. A. Beattie et C. K. Lawrence. — *J. amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 6.
(24) S. Glasstone. — « Thermodynamics for Chemists ». D. Van Nostrand Company Inc. New-York, 1947.
(25) L. J. Gillespie et J. A. Beattie. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 743, 1008; 1931, **37**, 655. *J. amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 4239.
(26) A. T. Larson. — *J. amer. chem. Soc.*, 1924, **46**, 357.
(27) B. F. Dodge. — *Chemical Engineering Thermodynamics*, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, 1944.
(28) Lewis et Randall. — *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Co, New-York, 1923.
(29) Y. Rocard. — *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. Troisième Série : 1) BURTON, Radiolyse de liquides organiques. 2) CHAPIRO et MAGAT, Polymérisations amorcées par les radiations ionisantes. 3) CHARLESBY, Effets des rayonnements de grande énergie sur les Polymères. Un Volume 207 pages ; Masson, Éditeur.

1) L'article débute par un exposé théorique puis l'auteur examine successivement les cas des hydrocarbures, de leurs halogénures, des alcools, des acides, des esthers et des aldéhydes et des cétones (60 pages).

2) Après avoir rappelé que les radiations ionisantes n'ont en général pas d'effet sur les réactions de Polycondensation les auteurs examinent en détail les connaissances actuelles sur l'action des radiations sur les polymérisations radicalaires : Polymérisation des monomères en milieu homogène et non homogène, Polymérisation des monomères en solution enfin synthèse des copolymères greffés (80 pages).

3) Après avoir rappelé les propriétés caractéristiques des Polymères linéaires, des Polymères branchés, des Copolymères et des Copolymères greffés l'auteur examine l'effet des radiations sur ces différentes propriétés (67 pages).

M. C.

Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. Quatrième série : R. LATARJET, Les Peroxydes organiques en radiobiologie. 1 vol. 156 pages ; Masson, Éditeur.

Les peroxydes représentent les premiers composés, produits dans les milieux organiques, que l'on ait pu mettre en évidence.

L'auteur examine quels rôles ils peuvent jouer dans les processus lésionnels et quels sont les moyens possédés d'intervenir à leur niveau.

A ce titre ce volume intéresse à la fois les Chimistes organiciens ou biologistes, les Radiologues, les Physiologistes et les Médecins.

M. C.

AVIS

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G.A.M.S.) (Loi 1901) a créé en 1956 le prix BARDET destiné à récompenser un travail intéressant concernant les méthodes physiques et instrumentales concourant à l'analyse de la composition chimique de la matière.

Le prix pour 1957 et 1958 est fixé à 50 000 francs.

Pour concourir à ce prix il convient d'adresser les manuscrits au Secrétariat du Groupement — Service de Chimie-Physique et de Mécanique Chimique du Laboratoire Central de l'Armement, Boîte Postale 19 à ARCUEIL (Seine) — Alésia 70-90, Postes, 216, 303.

NEUVIÈME RÉUNION
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa 9e réunion annuelle à une discussion sur le sujet suivant :

LES RADICAUX "GELÉS"

Elle aura lieu à Paris du 26 au 29 mai 1959.

Les titres et résumés des communications présentées devront être envoyés avant le **15 décembre 1958** et les mémoires remis avant le **15 février 1959,** conformément à des instructions qui seront précisées en temps utile.

La correspondance doit être adressée au Secrétaire Général, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

Comité de Direction:

Edmond BAUER, Jacques DUCLAUX, Guy EMSCHWILLER, René LUCAS, René WURMSER

Rédacteur en Chef:

Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :

Jean TIMMERMANS

Secrétaire pour la Suisse :

Emile-A. BRINER

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France.. 5 000 francs
Étranger.. 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France.. 4 000 francs
Étranger.. 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.

Printed in France